

## СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТНОГО(III) КОМПЛЕКСА СКАНДИЯ(III) С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2018 г. Е. В. Черкасова<sup>1,\*</sup>, Н. В. Первухина<sup>2</sup>,  
Н. В. Куратьева<sup>2,3</sup>, Т. Г. Черкасова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,  
Россия, 650000 Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Россия, 630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

\*E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Двойное комплексное соединение с полимерным катионом состава  $[\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  получено взаимодействием водных растворов  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  и никотиновой кислоты ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO}$ ). Вещество изучено методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА. Кристаллы гексагональные, пр. гр.  $P6_322$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 12.995(2)$ ,  $c = 17.864(3)$  Å,  $V = 2612.3(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}} = 1.559$  г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** двойное комплексное соединение, полимерный катион, скандий(III), хром(III), никотиновая кислота, ИК-спектроскопия, РСА

DOI: 10.7868/S0044457X18060120

Интерес к двойным комплексным соединениям (ДКС) обусловлен возможностью использования их в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных веществ [1–9]. Ранее было установлено, что гекса(изотиоцианато)хроматный(III) комплекс скандия(III) с  $\epsilon$ -капролактамом имеет две полиморфные модификации, проявляющие обратимые термохромные свойства с изменением окраски из светло-лиловой в темно-зеленую при 470–475 К [10].

В продолжение исследований гекса(изотиоцианато)хроматных(III) комплексов скандия(III) с нейтральными азотсодержащими органическими лигандами синтезирован и изучен методами химического анализа, РСА, ИК-спектроскопии ДКС  $[\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  (I) с молекулами и анионами никотиновой кислоты в качестве лигандов в катионах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез** выполняли в соответствии с [11] смешиванием умеренно концентрированных водных растворов 0.590 г (0.001 моль) комплексной соли  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 0.769 г (0.006 моль) никотиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  марки “х.ч.” в интервале pH 4–6 с последующим добавлением 0.678 г (0,002 моль)  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки “х.ч.”. Выпавший мелкокристаллический осадок ДКС бледно-сиреневого цвета промывали холодной водой, отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 70%.

**Химический анализ** на содержание ионов скандия(III) выполняли гравиметрически осаждением в виде оксалата с последующим прокаливанием до оксида [12]. Количество хрома определяли фотокolorиметрическим методом [13], элементный C, H, N, S-анализ выполняли на приборе ThermoFlash 2000 фирмы Thermo Scientific.

	Sc	Cr	C	H	N	S
Найдено, %:	7.26;	4.20;	41.10;	2.20;	13.65;	15.60.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{CrN}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_6 \text{Sc}_2$	7.33;	4.24;	41.14;	2.22;	13.71;	15.69.
вычислено, %:						

**ИК-спектр** комплекса I снимали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000–400 см<sup>-1</sup> в матрице KBr. Основные частоты полос поглощения ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3048 сл, 2080 оч.с, 1617 с, 1558 с, 1433 оч.с, 1182 ср, 1087 сл, 1048 ср, 836 сл, 752 оч.с, 691 ср, 510 сл.

**РСА I.** Монокристаллы, пригодные для РСА, выращены из смеси разбавленных водных растворов исходных веществ изотермическим испарением при 298 К. РСА проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при 150 К ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методом  $\phi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для соединения I

<i>M</i>	1226.04
Сингония	Гексагональная
Пр. гр.	$P6_322$
<i>a</i> , Å	12.995(2)
<i>c</i> , Å	17.864(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2612.3(7)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.559
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.767
<i>F</i> (000)	1242
Размер кристалла, мм	0.18 x 0.04 x 0.04
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град	1.81–26.33
Диапазон индексов	$-16 \leq h \leq 15$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-22 \leq l \leq 21$
<i>I</i> <sub>hkl</sub> измеренных	18827
<i>I</i> <sub>hkl</sub> > 2 $\sigma$ <sub>I</sub> ( <i>I</i> <sub>hkl</sub> )	1794 ( $R_{\text{int}} = 0.0728$ )
Макс. и мин. пропускание	0.9700 и 0.8743
Число уточняемых параметров	116
<i>GOOF</i> для $F^2_{\text{hkl}}$	1.035
$R(I > 2\sigma_I)(I)$	$R_1 = 0.0323$ , $wR_2 = 0.0697$
$R(I_{\text{hkl}} \text{ изм.})$	$R_1 = 0.0479$ , $wR_2 = 0.0737$
Параметр абсолютности структуры	0.03(4)
$\Delta E_{\text{max}}$ и $\Delta E_{\text{min}}$ , е/Å <sup>3</sup>	0.443, -0.370

**Таблица 2.** Длины связей (*d*) для I

Связь	<i>d</i> , Å
Sc(1)–O(11) × 6	2.080(2)
Sc(2)–O(12) × 6	2.076(2)
Cr(1)–N(1) × 6	1.991(3)
S(1)–C(1)	1.622(3)
N(1)–C(1)	1.160(3)
O(11)–C(11)	1.252(3)
O(12)–C(11)	1.251(3)
N(11)–C(16)	1.335(4)
N(11)–C(12)	1.345(3)
C(11)–C(13)	1.510(3)
C(12)–C(13)	1.382(3)
C(13)–C(14)	1.388(4)
C(14)–C(15)	1.397(4)
C(15)–C(16)	1.364(5)

SADABS [14]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELXTL) [15]. Детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1. Атомы водорода органического лиганда локализованы из карт разностной электронной плотности и уточнены в приближении жесткого тела. Атом Н при атоме N(11) заселяет позицию частично (0.5) для учета электронейтральности соединения. Кристаллографические данные для I депонированы в CCDC № 1541723 и доступны на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Основные межатомные расстояния представлены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ДКС I – устойчивый на воздухе бледно-сиреневый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде, *n*-углеводородах, спиртах (этиловом, бутиловом, изопропиловом, изобутиловом, бензиловом), толуоле, ацетоне и хорошо растворимый в ДМСО и ДМФА.

Положения частот валентных колебаний групп CN, CS и деформационных колебаний NCS, равные соответственно 2080, 752 и 510 см<sup>-1</sup>, характерны для изотиоцианатного комплекса [16–18]. Сильное смещение полос  $\nu(\text{CO})$  (до 1558 см<sup>-1</sup>) свидетельствует о координации ионов скандия(III) с атомами кислорода карбонильных групп [19–21]. Бидентатность лиганда никотиновой кислоты, координирующего атом металла-комплексобразователя через кислород карбоксильной группы, проявляется в ИК-спектре ДКС группой полос разной интенсивности в интервале 1617–1182 см<sup>-1</sup> [22].

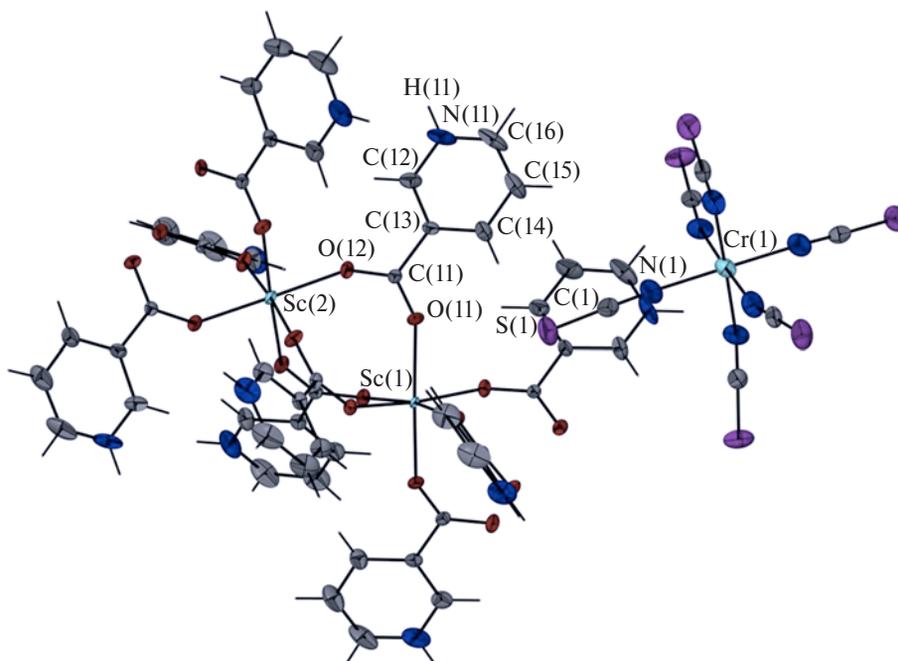


Рис. 1. Строение комплексных катиона и аниона в структуре соединения  $[\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ .

В кристаллической структуре соединения I наблюдается образование полимерного катионного комплекса (рис. 1). Координационное окружение двух кристаллографически независимых атомов Sc состоит из шести атомов O трех молекул никотиновой кислоты L и трех никотинат-анионов  $\text{L}^-$ , расположенных в вершинах искаженного октаэдра. Каждая молекула L или анион  $\text{L}^-$  – бидентатно-мостиковый лиганд, за счет которого происходит удлинение координационного полимера в направлении *c*. Между любыми двумя соседними катионами Sc располагается по три лиганда  $\text{L}(\text{L}^-)$  таким образом, что координационный полимер формируется сочлененными по граням тремя мостиками координационными октаэдрами Sc. Полимер расположен на оси симметрии  $b_3$ , так что фрагмент  $\text{Sc}_2\text{L}_3(\text{L}^-)_3$  размножается поворотом на  $180^\circ$  и смещением на половину трансляции вдоль оси *c* (рис. 2). Наличие одной кристаллографически независимой позиции для никотиновой кислоты и ее аниона, практически отсутствующее различие в длинах связей C–O в L,  $\text{L}^-$  и наличие достаточно большого пика электронной плотности рядом с атомом N в гетероцикле указывают на присутствие никотиновой кислоты в виде цвиттер-иона, что согласуется с выводами авторов [11, 23]. Противоион полимерного катиона – изолированный анион  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ . Координационный полиэдр Cr, включающий атомы N шести роданид-ионов (кристаллографически независима только одна группа  $\text{NCS}^-$ ), близок к правильному октаэдру (отклонения углов от  $90^\circ$  и  $180^\circ$  не превышают  $1.6^\circ$ ).

Полимерные цепочки упаковываются по закону гексагональной укладки стержней в плоскости *ab*, совпадающей с направлением гексагональной симметрии ячейки Бравэ. Пространство между цепочками заполнено островными комплексными анионами  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ .

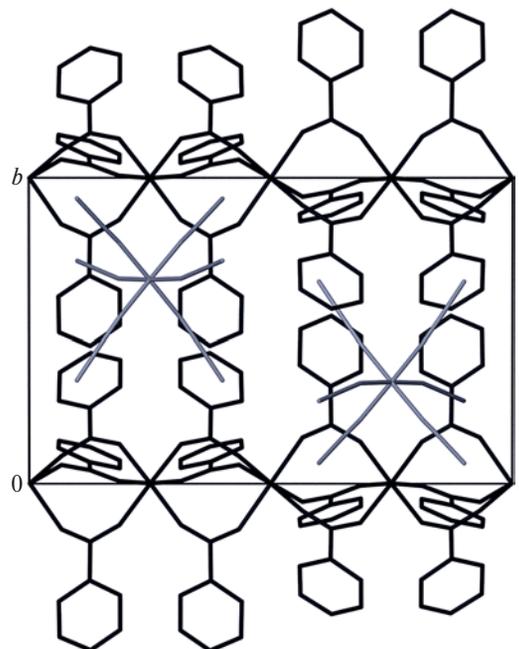


Рис. 2. Проекция структуры соединения I на плоскость *bc*.

Меньшее КЧ атома скандия в комплексе  $[\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]^{3+}$  по сравнению с катионами  $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  [11] связано со стерическим фактором, обусловленным сравнительно малым радиусом иона скандия(III).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печенюк С.И., Семушина Ю.Р., Домонов Д.Р. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 8. С. 572.
2. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 831.
3. Smekal Z., Brzezina F., Sindela Z. et al. // Trans. Met. Chem. 2010. V. 22. № 3. P. 299.
4. Wrzeszcz G., Dobrzanska L., Wojtczac A., Grodzicki A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. P. 2862.
5. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., Grodzicki A., Rozploch F. // Polish J. Chem. 2000. V. 74. P. 1017.
6. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Черкасов В.С. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 9. С. 1483.
7. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 144.
8. Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1700.
9. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyupkina E.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. № 1. P. 4.
10. Virovets A.V., Cherkasova E.V., Peresyupkina E.V. et al. // Z. Kristallogr. 2015. V. 230. № 8. P. 551.
11. Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1165.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 975 с.
13. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 642 с.
14. Bruker AXS Inc. (2000–2012). APEX2 (Version 2012.2–0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. A64. P. 112.
16. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Голуба А.М., Келера Х., Скопенко В.В. Киев: Вища шк., 1981. 360 с.
17. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия коорд. соединений. М.: Высш. школа, 1990. 432 с.
18. Кукушкин Ю.Н. Химия коорд. соединений. М.: Высш. школа, 1985. 455 с.
19. Казыцына Л.А., Кулетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.
20. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
21. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федуллина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбЛТА, 2007. 54 с.
22. Чупахина Р.М., Серебренников В.В. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 2. С. 427.
23. Kay J., Moore J.W., Glick M.D. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 5. P. 2818.