

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, Е.В. Черкасова, И.П. Горюнова, И.В. Исакова, А.А. Бобровникова, А.В. Тихомирова, С.В. Кочнев

Рассмотрены возможности использования комплексных соединений в качестве прекурсоров для создания новых материалов. Изучены физико-химические свойства и строение новых соединений.

Ключевые слова: комплексные соединения, тиоцианаты, металлы, органические лиганды.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых технологий связано с проведением фундаментальных исследований о строении, физико-химических свойствах и реакционной способности новых химических соединений – прекурсоров, в качестве которых перспективны комплексные соединения, в том числе двойные комплексные соли (ДКС), то есть вещества, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов, где центральными атомами являются разные металлы. Амбидентатность тиоцианат-иона позволяет получать соединения разнообразных структурных типов и физико-химических свойств. В качестве лигандов в комплексных катионах использованы нейтральные азот- и серусодержащие органические вещества, входящие в ассортимент выпускаемых реагентов и не требующие специальных синтезов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработаны методики получения и выделения из водных растворов при pH 4-6 гекса(изотиоцианато)хроматы(III), тетра(изотиоцианато)диамминхроматы(III), тетраиодомеркураты, изотиоцианаты комплексов 3d-металлов, элементов III группы и лантаноидов с диметилсульфоксидом(ДМСО), диэтилсульфоксидом(ДЭСО), диметилформамидом(ДМФА), и ϵ -капролактамом(ϵ -КПЛ). Синтезы протекают с высоким выходом, что, как правило, обусловлено низкой растворимостью соединений. Исключение составляют комплексы изотиоцианатов 3d-металлов с органическими лигандами. Получены соединения составов $[\text{LnL}_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (L = ДМСО, ДЭСО, ϵ -КПЛ, Ln = La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+}), $[\text{LuL}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (L = ϵ -КПЛ), $[\text{LnL}_3][\text{HgI}_4]$ (Ln = La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , L = ϵ -

КПЛ), $[\text{La}(\text{L})_9][(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{L}$, (L – ДМСО, ДМФА), $[\text{In}(\text{ДМСО})_4(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, $[\text{Me}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$, (Me – Mn(II), Co(II), Ni(II), КПЛ – $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) [1-6]. Составы соединений установлены методами химического анализа на компоненты по разработанным для каждой группы комплексов методикам.

Строение веществ установлено ИК спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов (инфракрасные Фурье-спектрометры System-2000 и Scimitar FTS 2000, таблетки в матрице KBr). Показано, что все органические лиганды связаны с комплексообразователями через атомы кислорода, роданидные группы являются изотиоцианатными.

Исследованы физико-химические свойства полученных веществ. Определены растворимость, химическая устойчивость, плотности, магнитные свойства соединений.

Выполнен термический анализ веществ на воздухе и в инертной атмосфере (дериватограф Q-1500D, NETSCH STA 409 PG/PC Luxx^R при скорости нагревания 2 и 5 град/мин). Состав газовой фазы изучали на масс-спектрометрической приставке QMS 403C Aeolos в условиях термогравиметрического эксперимента, твердых продуктов термолитиза – методом РФА (дифрактометр ДРОН – 3М, CuK_α -излучение) [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллические структуры комплексов изучены методом РСА, установлено, что большинство соединений кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях [2-4, 7,8]. Так, гекса(изотиоцианато)хромат(III)-окта(диметилсульфоксид)лантана(III) $[\text{La}(\text{ДМСО})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ кристаллизуется в триклинной сингонии: a = 11,096(5), b = 11,573(5), c = 22,279(9) Å; $\alpha = 97,36(3)^\circ$, $\beta = 98,88(3)^\circ$, $\gamma = 111,10(3)^\circ$; V = 2584(2) Å³; Z = 2; $\rho_{\text{выч.}} = 1,496 \text{ г/см}^3$; пр.гр. $P\bar{1}$. Координацион-

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

ный полиэдр лантана представляет собой искаженную квадратную антипризму, хром

находится в октаэдрическом окружении (рис.1) [7].

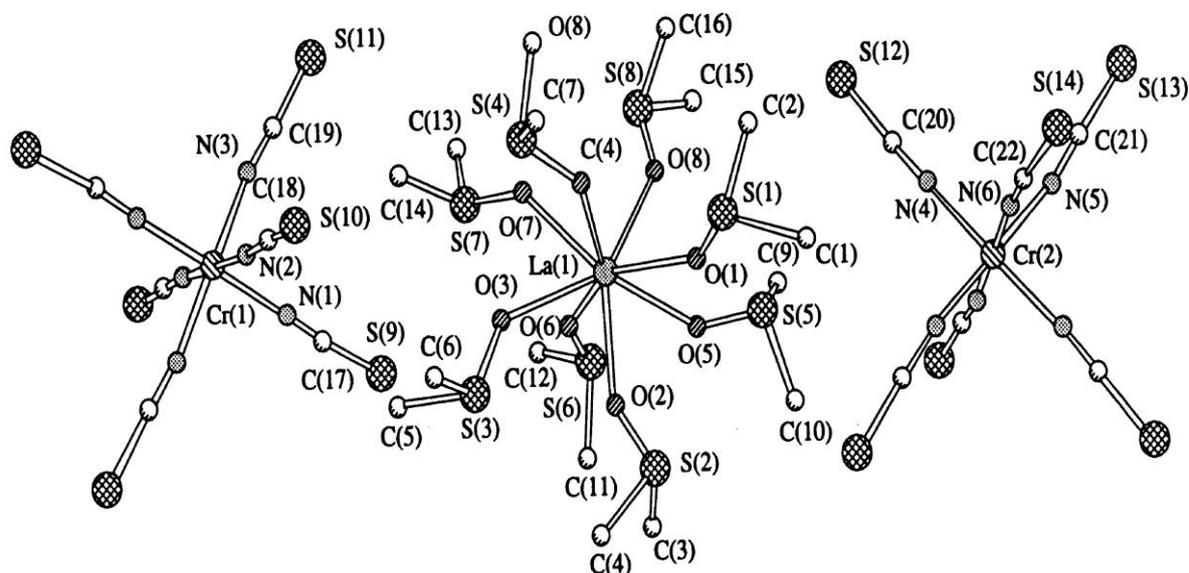


Рисунок 1. Строение и нумерация атомов ионов в комплексе $[La(DMCO)_8][Cr(NCS)_6]$.

Результаты РСА и ИК-спектроскопии рассмотрены на основе концепции ЖМКО [9], объясняющий образование изотиоцианатных ионных комплексов и полимерных соединений с мостиковыми тиоцианатными группами.

При исследовании термических свойств веществ обнаружен обратимый термохромный эффект: при нагревании ионных комплексов с анионом $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ наблюдаются изменения окраски из розовой в темно-зеленую, при охлаждении соединений восстанавливается первоначальная окраска [11, 14]. По-видимому, обратимое изменение цвета связано со структурными изменениями в кристаллах

ДКС при нагревании вследствие сильной тенденции органических фрагментов к разупорядоченности.

Термочувствительные вещества служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима в различных технологических процессах. Двойные комплексные соли, обладающие яркой окраской термоперехода, пригодны для получения тонких термохромных пленок, термочувствительных красок, запрессовывания в полимерные и другие матрицы [15].

При термоллизе ДКС в окислительной атмосфере образуются биметаллические нанопорошки, причем стереохимия комплексов-предшественников задает состав образующихся фаз. Таким образом, ДКС являются

перспективными прекурсорами для создания высокодисперсных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Кузнецова О.А., Трясунов Б.Г. // Журн. неорг. химии.- 1989. Т. 34, №10.- с. 2872-2876.
2. Cherkasova E. V., Virovets A. V., Peresykina E. V., Podbereskaya N. V., Cherkasova T. G. // Inorg. Chem. Commun., 2006. – V. - №1. – P. 4-6.
3. Cherkasova E. V., Peresykina E. V., Virovets A. V., Podbereskaya N. V., Cherkasova T. G. // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm., 2007. – V. 63. – P. 195-198.
4. Черкасова Т. Г., Горюнова И. П. // Журн. неорг. химии, 2003. Т. 48. - № 4 – С. 611-614.
5. Черкасова Т. Г., Татарина Э. С., Трясунов Б. Г. // Журн. неорг. химии, 1988. Т. 33. - № 11. – С. 2772-2774.
7. Черкасова, Т. Г. // Журн. неорг. химии.- 1994. Т. 39, №8.- с. 1316-1319.
8. Черкасова Е. В. [и др.]. // Журн. неорг. химии.- 2009. Т. 50, №1.- с. 144-155.
9. Грановский А. Д. [и др.] Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / – Ростов Н/Д: Изд. Ростовск. ун-та, 1986. – 272 с.
10. Черкасова Е. В., Патраков Ю. Ф., Трясунов Б. Г., Черкасова Т. Г., Татарина Э. С. // Журн. неорг. химии.- 2009. Т. 54, №10.- с. 1700-1704.
11. Патент 2097714 РФ, МПК⁵¹ G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Т. Г. Черкасова [и др.]. – Опубл. в Б.И., 1995. - №33.
12. Патент 2187081 РФ, МПК⁵¹ G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; К. В. Мезенцев Т. Г. Черкасова – Опубл. в Б.И., 2002. - №22.