

ИОННЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ТИОЦИАНАТНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА (III)

Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Черкасова Е.В., Гиниятуллина Ю.Р.,
Бобровникова А.А., Горюнова И.П., Исакова И.В., Буланова Т.В.

Рассмотрены синтез и свойства ионных и полимерных двойных комплексных соединений с анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$.

Ключевые слова: двойная комплексная соль, изотиоцианатохромат(III), изотиоцианатодиаминхромат(III), ϵ -капролактam, диметилсульфоксид, гексаметилфосфортриамид

ВВЕДЕНИЕ

Высокотехнологичные производства требуют создания новых материалов. Перспективными прекурсорами для их получения являются координационные соединения, в том числе двойные комплексные соединения (ДКС), состоящие из комплексного катиона и комплексного аниона с разными металлами – центральными атомами. Стехиометрия комплекса–предшественника уже на стадии синтеза задает состав образующихся при термоллизе высокодисперсных смешанных оксидных или полиметаллических фаз, причем термоллиз протекает при относительно невысоких температурах. Для развития таких исследований необходима информация о физико-химических характеристиках и строении ДКС – прекурсоров, а также разработка направленного синтеза ДКС с целью получения веществ с определенными свойствами.

Такие соединения могут быть получены прямым синтезом с применением инертных анионных комплексов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ [1-8]. Целью работы являлось получение и исследование ДКС с этими анионами и катионами-комплексами металлов с нейтральными органическими лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовались хлориды или нитраты лантаноидов(III), кадмия (II), марганца (II), кобальта (II), никеля(II), диметилсульфоксид (ДМСО), ϵ -капролактam (КПЛ), гексаметилфосфортриамид (НМРА), соль Рейнеке $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 0,5H_2O$ марок «х.ч.» и $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, полученный по методике [9]. Разработаны условия синтеза ДКС. Установлено, что в водных растворах анионных тиоцианатных комплексов хрома(III) – $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ – и органических лигандов при pH 3 атомы кислорода органических молекул частично протонируются

с образованием фрагментов $O...H...O$ симметричной водородной связи, образуются катионы типа $(HL_2)^+$, где L – органический сульфоксид или амид. Такие соединения малорастворимы в воде, выпадают из растворов в виде осадков и представляют собой соединения ионного типа. При изотермическом испарении этих же растворов при pH 4-6 образуются кристаллосольваты различного состава.

В водно-органической средах при значениях pH, близких к нейтральному, получены ДКС, содержащие инертные комплексные анионы, путем смешения растворов, содержащих стехиометрические количества исходных компонентов. Синтезы ДКС протекают, как правило, с высоким выходом (70-80%), что обусловлено низкой растворимостью в воде этих соединений ($\sim 10^{-3}$ моль/дм³). Состав ДКС установлен методами химического и электронно-микроскопического анализов (аналитический сканирующий электронный микроскоп JSM 6490 LA фирмы JEOL, оснащенный EDS – спектрометром JED 2300).

ИК-спектры комплексов сняты на инфракрасных Фурье-спектрометрах System 2000 фирмы Perkin-Elmer и FTIR "Tensor27" фирмы Bruker в матрицах KBr в интервале частот 4000-400 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре ДРОН-3М на $CuK\alpha$ -излучении.

Монокристаллы веществ получены методом изотермического испарения на воздухе разбавленных водных или водно-органических порошков соединений. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов ДКС выполнен на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker X8Areh при пониженных температурах, поддерживаемых приставкой KryoFlex, (для подавления конформационной подвижности органических молекул) с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

ИОННЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ТИОЦИАНАТНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА (III)

Термолиз комплексов на воздухе изучен на дериватографе Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C. Термическое исследование соединений в инертной атмосфере гелия при нагревании со скоростью 5 град/мин проведен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXXR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДКС представляют собой устойчивые при хранении на воздухе негигроскопические бледно-сиреневые мелкокристаллические порошки. Индивидуальность веществ подтверждена методом РФА.

Установлено, что большинство веществ кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях. Соединения с катионами-протонированными органическими молекулами-представлены в [10]. Атомы водорода локализованы в центрах инверсии и, таким образом, находятся точно между атомами кислорода двух органических молекул. В катионах $(\text{HL}_2)^+$ обнаружена сильная водородная связь между атомами кислорода органических молекул (расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ составляет 2,44 Å). Так как образование этих соединений происходило в сильноокислой среде, то «принудительное» введение протонов в системы привело к возможности реализации симметричных водородных связей $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$. Все кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. P-1.

Сольватные молекулы органических лигандов в сольватах исходных комплексов вследствие своей структурной нежесткости претерпевают конформационную разупорядоченность в структурах. Все структурные единицы вовлечены в разветвленную сетку водородных связей.

Изучены кристаллические структуры всех полученных ДКС. Комплексы лантаноидов с различными органическими лигандами и инертными роданидными анионами хрома (III) относятся к ионному островному типу, что объясняется наличием в их составе двух «жестких» кислот Льюиса [5], в то время как ДКС с «мягким» ионом кадмия в катионе образуют полимерные структуры [11].

Так комплексное соединение состава $[\text{La}(\text{DMCO})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{DMCO}$ Координационный полиэдр атома лантана в соединении можно представить как искаженную трехшляпочную тригональную призму, $\text{KЧ}=9$. Рейнекат-анион имеет типичное октаэдрическое строение. Кристаллографические харак-

теристики этого ионного комплекса приведены в таблице.

Таблица 1 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры

Формула	$\text{C}_{38}\text{H}_{96}\text{Cr}_3\text{LaN}_{18}\text{O}_{13}\text{S}_{25}$
Мол. масса	2109.74
Температура, К	180.0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK_α (0.71073)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	C2/c
Z	4
a, Å	14.5550(4)
b, Å	25.8826(7)
c, Å	25.5262(6)
β , град.	96.5180(10)
V, Å ³	9554.1(4)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.467
F(000)	4332
μ , мм ⁻¹	1.370
Размер кристалла (мм)	0.06 × 0.06 × 0.05
Область сбора данных по θ , град.	2.16 – 25.00
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17$, $-30 \leq k \leq 30$, $-27 \leq l \leq 30$
Измерено отражений	32891
Независимых отражений	8228
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	5733 ($R_{\text{int}}=0.0657$)
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	598
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0519
wR ₂ (все отражения)	0.1300
Goof (все отражения)	1.035
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.105 / 1.139

Мостиковая функция роданидной группы реализована при синтезе полиядерного комплекса состава $[\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5]_2\text{Cr}(\text{NCS})_6[\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ кристаллизующегося с триклинной сингонии, пространственная группа P-1. Кристаллическая структура комплекса состоит из бесконечных анионных цепочек $[\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{Cr}(\text{NCS})_6)]_n^{n-}$ и трехъядерных катионных комплексов $[\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^+$, расположенных между цепочками. Анионные цепочки образуются за счет мостиковой функции двух тиоцианатных групп различных октаэдров $\text{Cr}(\text{NCS})_6$, связанных с катионами кадмия через атомы серы, находящиеся в транс-положении. Координационное окружение кадмия дополняется до октаэдрического четырьмя атомами кислорода молекул КПЛ. Трехъядерные кати-

онные комплексы построены подобно анионным цепочкам, но в окружении кадмия находится только одна изотиоцианатная группа, а остальные пять координационных мест заняты молекулами CrI. В кристалле анионные цепочки и катионные комплексы связаны за счет кулоновских взаимодействий.

Определены физико-химические характеристики ДКС: растворимость, химическая устойчивость, плотность, магнитная восприимчивость, изучено термическое поведение соединений. На воздухе при нагревании веществ аналогичные процессы протекают при немного более низких температурах, чем в атмосфере гелия. Термическое разложение всех соединений начинается с катионных частей ДКС.

Составы твердых продуктов различных стадий термолитиза установлены методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА), состав газовой фазы определен масс-спектроскопически.

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия термически устойчивее соли Рейнеке. Он начинает разлагаться при температурах выше 150°C, в то время как соль Рейнеке подвергается термолитизу уже при 70-80°C. Такие же закономерности наблюдаются при сравнении процессов терморазложения ДКС.

Обнаружены обратимые термохромные свойства некоторых ДКС с тиоцианатными анионами хрома(III), при этом вещества выдерживают множество обратимых циклов нагревания ↔ охлаждения без изменения физико-химических характеристик. Обратимый эффект изменения окраски из бледно-сиреневой в темно-зеленую, не сопровождающейся изменением массы образцов, наблюдается только для ионных комплексов с гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анионом, полимерные вещества и ДКС с изотиоцианато-диамминхромат(III)-анионом изменяют окраску необратимо. Обратимое изменение окраски связано со структурными изменениями в кристаллах комплекса при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядочению молекул органических лигандов.

Рентгенофазовый анализ твердых продуктов термолитиза комплексов показал, что ДКС с катионами-протонированными органическими молекулами в интервале температур 600-1000°C представляют собой оксид хрома(III). Продуктами терморазложения являются смеси тонкодисперсных оксидов хрома(III) и соответствующих металлов.

На основе обратимых термохромных веществ получены термочувствительные по-

лимерные матрицы, краски, обладающие хорошей адгезией тонкие пленки на керамических, стеклянных, металлических подложках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты получения и исследования большой группы ДКС с анионами $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$. Установлено образование соединений с ионными островными и полимерными структурами. Термический анализ показал, что вещества перспективны в качестве прекурсора для создания обратимых термохромных материалов и смешанной оксидной керамики, получаемой при относительно низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Т.Г. Биметаллические тиоцианатные комплексы – основа для получения полифункциональных материалов // Тез. докл. Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. – 2007. – Т.2. – С.599.
2. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Podberezskaya N.V., Cherkasova T.G. Synthesis and crystal structure of octa(ϵ -caprolactam)-neodymium(III)hexa(isothiocyanate)chromate(III) // Inorg. Chem. Commun. – 2006. – V.9, N1. – P.4-6.
3. Черкасова Е.В., Татаринова 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.
4. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Podberezskaya N.V., Cherkasova T.G. Octakis(ϵ -caprolactam-KO)erbium(III) // Acta Crystallogr.Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. – 2007. – V.63. – P. m195-m198.
5. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т.Г. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III)-окта(ϵ -капролактама) лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием // Журн. структурной химии. – 2009. – Т.50, №1. – С.144-155.
6. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия как реагент для прямого синтеза двойных комплексных солей // Тез. докл. XXV Междунар. Чугаевской конф. по коорд. химии. – 2011. – С. 537.
7. Черкасова Е.В., Гиниятуллина Ю.Р., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. Изучение взаимодействия солей кадмия(II) и лютеция(III) с гекса(изотиоцианато)хроматом(III) калия в водных растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т.56, №12. – С.36-39
8. Исакова И.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г. Рентгеноструктурное исследование кристаллических продуктов взаимодействия нитрата лантана(III), тетра(изотиоцианато)-диамминхромата(III) аммония и диметилсульфок-

ИОННЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ТИОЦИАНАТНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА (III)

сида в водном растворе // Журн. неорган. химии.- 2012.-Т.57, №9.-С.1303-1308.

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

10. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Черкасова Е.В., Исакова И.В., Мезенцев К.В., Горюнова И.П. Водородные связи в органических катионах комплексов с изотиоцианатохроматными(III)-анионами

// Вестник Кузбас. гос. техн. ун-та,-2012.-№1.- С.114-119.

11. Гиниятуллина Ю.Р., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. Синтез и исследование физико-химических свойств комплекса $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$ // Журн. неорган. химии.- 2012.-Т.57, №6.-С.881-884.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ КАДМИЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ И ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТ(III)-ИОНОМ

Гиниятуллина Ю.Р.

Исследовано комплексообразование солей кадмия(II) с ϵ -капролактамом и гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ионом. Подтверждена идентичность соединений с гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ионом, полученных из разных солей кадмия(II).

Ключевые слова: кадмий, ϵ -капролактан, изотиоцианатохромат(III)-ион, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время стали привлекать большое внимание супрамолекулярные соединения и, особенно, координационные полимеры. Эта тенденция связана с широкими возможностями их химического дизайна и применения. Координационные полимеры используются в области микроэлектроники, нелинейной оптики, ионного обмена, катализа, хранения газов, разделения и люминесценции. Использование кадмия в качестве комплексообразователя обусловлено его особой способностью к образованию таких соединений. Кроме того, координационные полимеры, содержащие ионы металлов с d^{10} -конфигурацией, такие как Zn(II), Cd(II) и Hg(II) являются потенциальными материалами, обладающими флуоресцентными и нелинейно-оптическими свойствами [1, 2].

На протяжении многих лет нами проводятся систематические исследования координационных соединений, в которых в качестве органического лиганда используется ϵ -капролактан (ϵ -Cpl) [3 - 7]. Целью данной работы является исследование координационных полимеров Cd(II) с ϵ -Cpl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Координационные соединения кадмия(II) с ϵ -капролактамом синтезировали при смешивании водных растворов 2 г.

CdCl₂·2,5H₂O и 0,99 г., 1,98 г. ϵ -капролактама, CdCl₂·2,5H₂O и ϵ -капролактан брали в мольных соотношениях 1:1, 1:2. По данным рентгенофазового анализа получены индивидуальные соединения I и II. Координационное соединение кадмия(II) с ϵ -капролактамом состава $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$ (III) получили смешением разбавленных водных растворов CdCl₂·2,5H₂O, K₃[Cr(NCS)₆]·4H₂O, ϵ -капролактама (A) и 3CdSO₄·8H₂O, K₃[Cr(NCS)₆]·4H₂O, ϵ -капролактама (B). Полученные соединения имеют идентичный состав, что подтверждено сравнением данных ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов. При синтезе комплекса III необходимо соблюдать условия, приведенные в [8].

Рентгенофазовый анализ соединений проводили на дифрактометре ДРОН-3М на CuK α -излучении в диапазоне углов 2 θ от 7° до 70°. Ток накала – 25 мА, скорость съемки – 4 град./мин.

Для снятия ИК спектров полученные соединения запрессовывали в таблетки с KBr. Результаты регистрировали на инфракрасном Фурье – спектрометре System – 2000 фирмы “Perkin - Elmer”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения I, II и III представляют собой устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки белого цвета (I и II) и сиреневые-