

# 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  $\epsilon$ -капролактамом( $\epsilon$ -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,  $\epsilon$ -КПЛ, Ln =  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ),  $[\text{LuL}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  (L =  $\epsilon$ -КПЛ),  $[\text{LnL}_3][\text{HgI}_4]$  (Ln =  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , L =  $\epsilon$ -

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<sup>R</sup> 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,  $\text{CuK}_\alpha$ -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) Å<sup>3</sup>; 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].

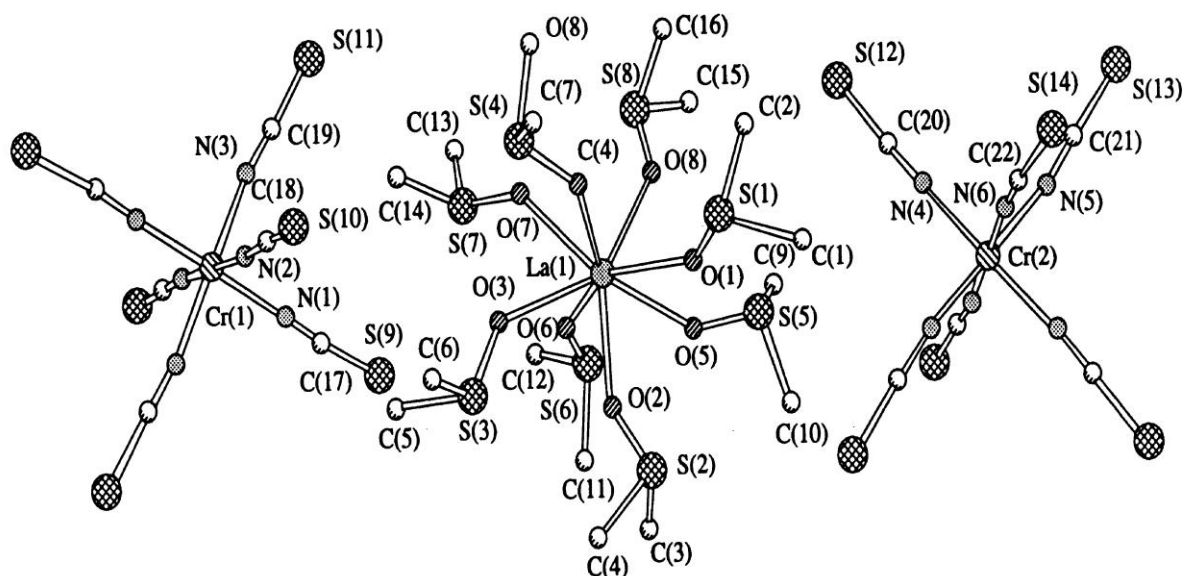


Рисунок 1. Строение и нумерация атомов ионов в комплексе  $[La(DMCO)_8][Cr(NCS)_6]$ .

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.
6. Черкасова, Т. Г. // Журн. неорг. химии.- 1994. Т. 39, №8.- с. 1316-1319.
7. Черкасова Е. В. [и др.]. // Журн. неорг. химии.- 2009. Т. 50, №1.- с. 144-155.
8. Грановский А. Д. [и др.] Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / – Ростов Н/Д: Изд. Ростовск. ун-та, 1986. – 272 с.
9. 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.
10. Патент 2097714 РФ, МПК<sup>51</sup> G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Т. Г. Черкасова [и др.]. – Опубл. в Б.И., 1995. - №33.
11. Патент 2187081 РФ, МПК<sup>51</sup> G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; К. В. Мезенцев Т. Г. Черкасова – Опубл. в Б.И., 2002. - №22.