

УДК 54-386

**ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ –
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Т.Г. Черкасова, д.х.н., профессор, директор института химических и
нефтегазовых технологий**
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Перспективными прекурсорами для создания новых поколений функциональных материалов, получаемых на основе синтезированных химических соединений и их композиций, являются координационные соединения, в том числе двойные комплексные соединения (ДКС), состоящие из комплексного катиона и комплексного аниона с разными металлами – центральными атомами [1,2]. Они используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов. 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 прекурсоров, а также разработка направленного синтеза комплексов с целью получения веществ с определенными свойствами. В этом плане интерес представляют гексатиоцианатохроматные(III) комплексы «жестких» и «мягких» металлов [3] с нейтральными органическими лигандами.

«Жесткими» акцепторами электронных пар являются ионы редкоземельных элементов(III), «мягкими» - ионы элементов IV,IVB-групп, Co(II), Ni(II). В качестве органических лигандов для синтеза ДКС использованы такие нейтральные азот-, фосфор- и серусодержащие органические соединения как диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMFA), гексаметилфосфортриамид (HMPA), ϵ – капролактам (CpI), никотиновая кислота (Hnik). Инертные объемные комплексные роданидные и галогенидные анионы способны из системы лабильных комплексов в растворах выделить в осадки соединения металлов и поэтому удобны для прямого синтеза ДКС [4-6]. Распределение зарядов в ионе SCN^- свидетельствует о его амбидентатности, что предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов с возможностью образования ионных и мостиковых структур [7,8].

Цель работы – анализ и обобщение результатов получения и исследования кристаллических структур и свойств ДКС «жестких» и

«мягких» металлов, представляющих интерес для получения полифункциональных материалов.

ДКС синтезированы прямым методом из водных растворов солей металлов, инертных анионов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, и органических лигандов при pH среды в интервале 4-6 во избежание образования побочных продуктов. При изучении взаимодействия $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Lu}$), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 8-оксихинолина ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) методом PCA в водном растворе вместо ДКС с органическим лигандом в катионе обнаружены новые комплексы составов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Химический анализ всех полученных соединений выполнен по разработанным методикам.

ИК-спектры веществ сняты на ИК Фурье-спектрометрах System-2000 фирмы Perkin-Elmer и Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000-400 cm^{-1} в матрице KBr. Положения частот валентных колебаний групп CN, CS и деформационных колебаний NCS во всех ДКС характеризуют в случае «жестких» металлов изотиоцианатные комплексы, а для «мягких» металлов чаще всего-мостиковые полимерные структуры.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых соединений выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором в интервалах температур $T=90-150\text{K}$, поддерживаемой низкотемпературной приставкой KryoFlex, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta=55,0^\circ$ или $66,94^\circ$, 100с/фрейм. Низкие температуры использованы для устранения конформационной разупорядоченности молекул органических лигандов. Монокристаллы, пригодные для PCA, выращены из смеси разбавленных водных растворов исходных веществ изотермическим испарением на воздухе при 298K.

В соответствии с концепцией «жестко-мягких кислот и оснований» (ЖМКО) при «жестко-жестком» взаимодействии предпочтительно получение ионных островных структур. Этот тип взаимодействия наблюдается в ДКС лантаноидов с анионными роданидными комплексами хрома (рис. 1,2) [9-13]. В случае «жестко-мягких» взаимодействий, например, в ДКС лантаноидов с анионами $[\text{HgI}_4]^{2-}$ образуются как ионные островные структуры с полимерным анионом ртути(II) (рис.3)[14], так и полимерные комплексы [15]. Полимерные структуры в соответствии с концепцией ЖМКО проявляются при «мягко-мягком» взаимодействии [16]. Определены кристаллографические характеристики комплексов (параметры элементарных ячеек, длины связей, валентные углы, охарактеризованы водородные связи, играющие важную роль в геометрии молекул).

Значительное количество изученных структур позволяет предсказывать строение вновь получаемых комплексов и проводить направленный синтез

ДКС с совокупностью требуемых свойств, что необходимо для получения функциональных материалов определенного назначения.

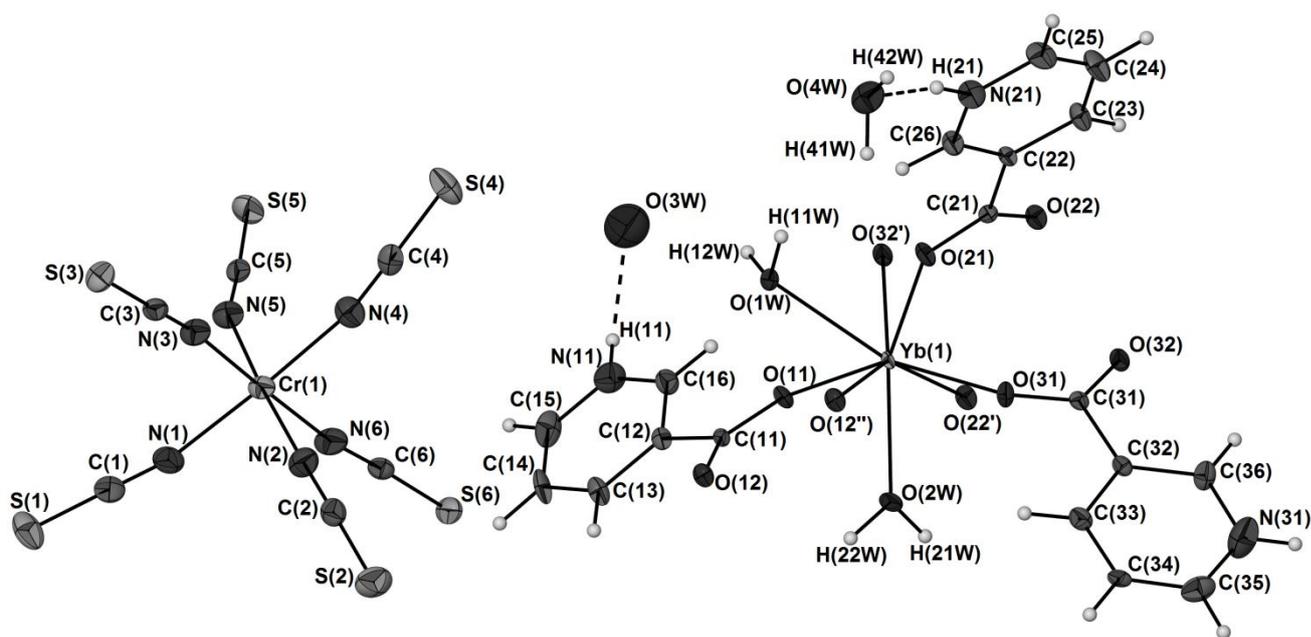


Рис. 1.Строение и нумерация атомов в комплексном соединении состава $[Yb(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot 2H_2O$.

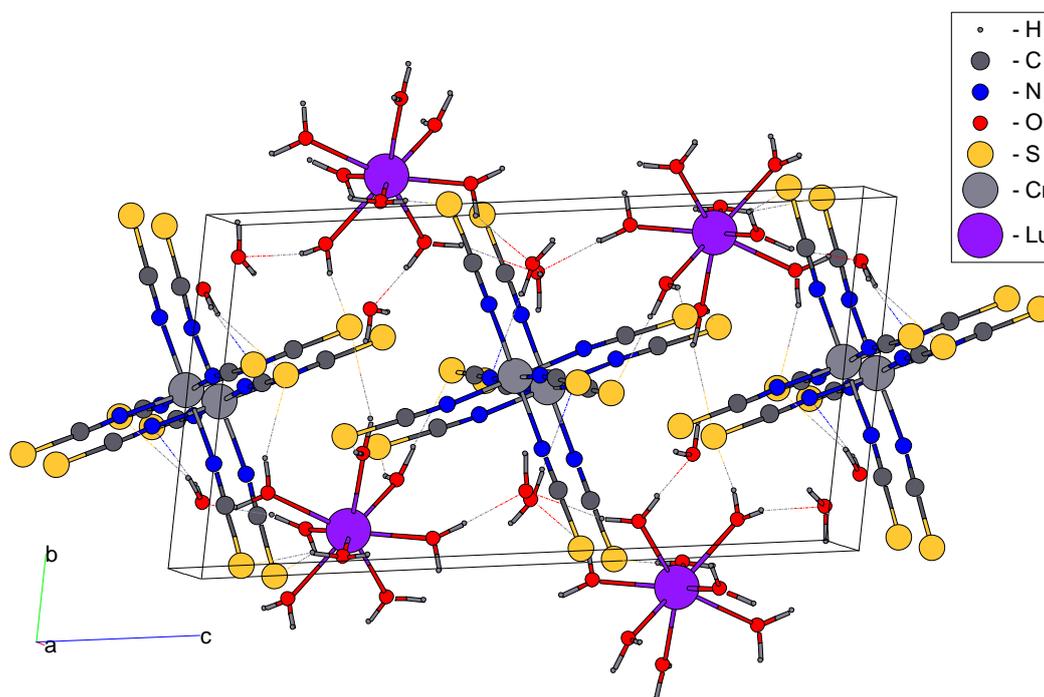


Рис.2. Кристаллическая упаковка в соединении $[Lu(H_2O)_8][Cr(NCS)_6] \cdot 5H_2O$

Термический и масс-спектрометрический анализ образцов выполнен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC Luxx^R, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром Aeolos интервале температур 298-1273K.

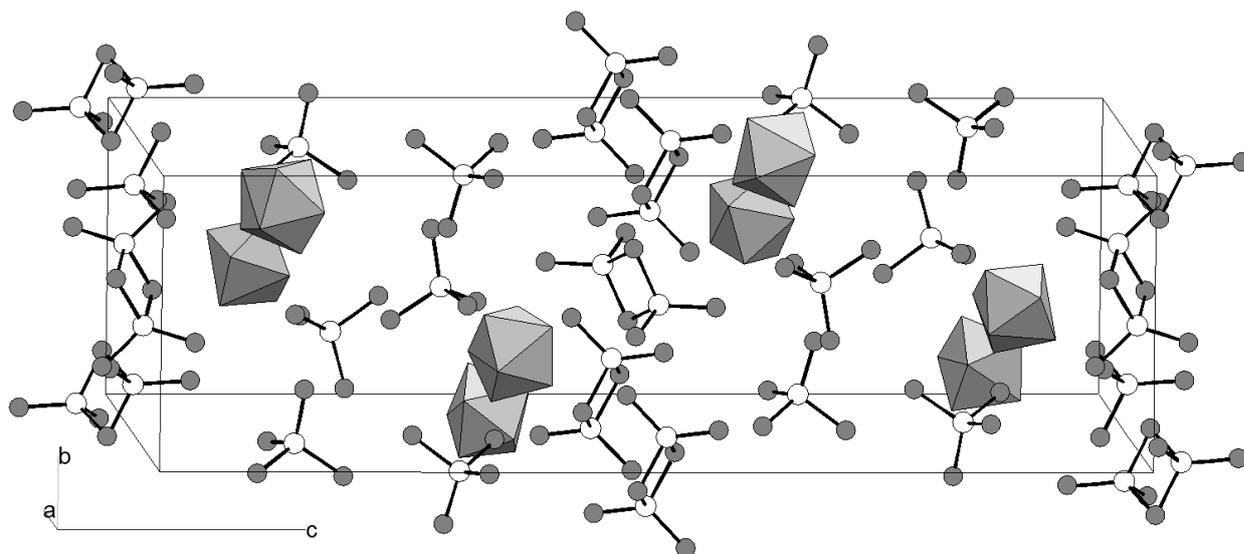


Рис.3. Кристаллическая упаковка в $[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO})_7(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{HgI}_4]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$

При изучении термического поведения соединений установлено, что ДКС ионного островного типа обладают обратимыми термочувствительными свойствами и при нагревании до определенных температур меняют окраску, возвращая первоначальный цвет при охлаждении [17,18]. Полимерные соединения такими свойствами не обладают.

Термочувствительные пигменты служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима в различных технологических процессах [19-21].

Обратимые термочувствительные свойства исследованных нами ДКС связаны с изменением кристаллического строения веществ при изменении температур.

Изучение продуктов термического разложения ДКС при температурах выше 873К показало, что строение чаще всего не влияет на состав образующихся оксидов, состав которых определяется свойствами металлов.

Представленные исследования выполнены под руководством автора аспирантами и преподавателями кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов КузГТУ.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Н.В. Подберезской, д.х.н. А.В.Вировцу, к.х.н. Е.В. Пересыпкиной, к.х.н. Н.В. Первухиной, к.х.н. Н.В. Куратьевой, д.х.н. И.Ю. Багрянской, д.т.н. Ю.Ф. Патракову за интерес, проявленный к работе и помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Печенюк С.И. Домонов Д.Р.// Журн. структ. химии.- 2011.- Т.52.- № 2.- С.419-426.
2. Третьяков Ю.Д. Успехи химии.- 2004. -Т.73.- № 9.- С.831-845.

3. Гарновский А.Д., Садименко О.А., Осипов Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. - Ростов Н/Д: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. - 272 с.
4. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyupkina E.V., Cherkasova T.G. // Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Comm. - 2007. - V.63. - P.m195-m198.
5. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г. // ЖНХ. - 2009. - Т.54. - №2. - С.315-320.
6. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В. // Журн. структ. химии. 2009. - Т.50. - № 1. - С. 144-151.
7. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Голуба А.М., Келера Х. Киев: Вища шк., 1981. - 360с.
8. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.: Высш.шк., 1985. - 455с.
9. Исакова И.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. - 2012. - Т.57. - № 9. - С.1303-1308.
10. Virovets A.V., Cherkasova E.V., Peresyupkina E.V., Cherkasova T.G. // Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials. - 2015. - V.230. - № 8. - P.551-558.
11. Cherkasova T.G., Cherkasova E.V. // Key Eng. Mat. 2016. V.670. P.9-14.
12. Kay J., Moore J.W., Glick M.D. // Inorg. Chem. 1972. V.11. No.5. P.2818-2823.
13. Черкасова Е.В., Первухина Н.В., Куратьева Н.В., Багрянская И.Ю., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. - 2018. - Т.63. - № 5. - С.596-600.
14. Тихомирова А.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. - 2013. - Т.58. - № 5. - С.607-615.
15. Гиниятуллина Ю.Р., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. - 2012. - Т.57. - № 6. - С.881-884.
16. Черкасова Т.Г., Золотухина Н.А. // Журн. неорган. химии. - 2002. - Т.47. - № 3. - С.433-436.
17. Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С.1700-1705.
18. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyupkina E.V. et al. // Inorg.Chem. Commun. 2006. V.9. No.1. P.4.
19. Абрамович Б.Г. Термоиндикаторы и их применение. - М.: Энергия, 1972. - 224 с.
20. Абрамович Б.Г. Цветовые индикаторы температуры/ Б.Г. Абрамович, В.Ф. Картавец. - М.: Энергия, 1978. - 216 с.
21. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. - Л.: Химия, 1991. - 112 с.

