УДК 54-386

Т.Г. Черкасова

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

Для развития новых, в том числе нанотехнологий, необходимо проведение планомерных фундаментальных исследований, связанных с получением, изучением строения, свойств и реакционной способности новых химических соединений - молекулярных и ионных предшественников [1]. В качестве прекурсоров большие возможности предоставляют двойные комплексные соединения (ДКС), то есть вещества, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов, где центральными атомами являются разные металлы.

На протяжении многих лет основным научным направлением кафедры химии и технологии неорганических веществ является синтез и исследование ДКС переходных металлов, p - элементов и лантаноидов с тиоцианатными анионами, полидентатность которых позволяет получать соединения разнообразных структурных типов и физико-химических свойств. В качестве лигандов в комплексных катионах использованы нейтральные азот- и серосодержащие органические вещества.

Установлены общие принципы синтеза ДКС из водных и неводных растворов. В водных растворах комплексных анионов при $pH \le 3$ получены соединения с внешнесферной координацией протонированных органических катионов [2-5]. В частности, исследование комплекса $(\varepsilon\text{-}C_6H_{12}O)_3[Cr(NCS)_6] \bullet 3(C_6H_{11}NO)$ методом рентгеноструктурного анализа (РСА) показало, что соединение ионного островного типа (рис. 1), кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $p\bar{1}$ [2].

В водно-органических средах при значениях pH, близких к нейтральному, получены ДКС, содержащие гекса(изотиоцианатохромат(III)-, тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-, тетра(тиоцианато)меркурат(II)-анионы [6-17]. Кристаллические структуры комплексов изучены методом РСА, установлено, что большинство соединений кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях.

Так, РСА гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта(диметилсульфоксид)лантана(III) $[La(ДМСО)_8][Cr(NCS)_6]$ кристаллизуется в триклинной сингонии: a = 11,096(5), b = 11,573(5), c = 22,279(9) Å; α = 97,36(3)°, β = 98,88(3)°, γ = 111,10(3)°; V = 2584(2)Å^3; Z = 2; $\rho_{выч.}$ = 1,496 г/см^3; пр. гр. $P\bar{1}$. Координационный полиэдр лантана представляет собой искаженную квадратную антипризму, хром находится в октаэдрическом окружении (рис. 2) [6].

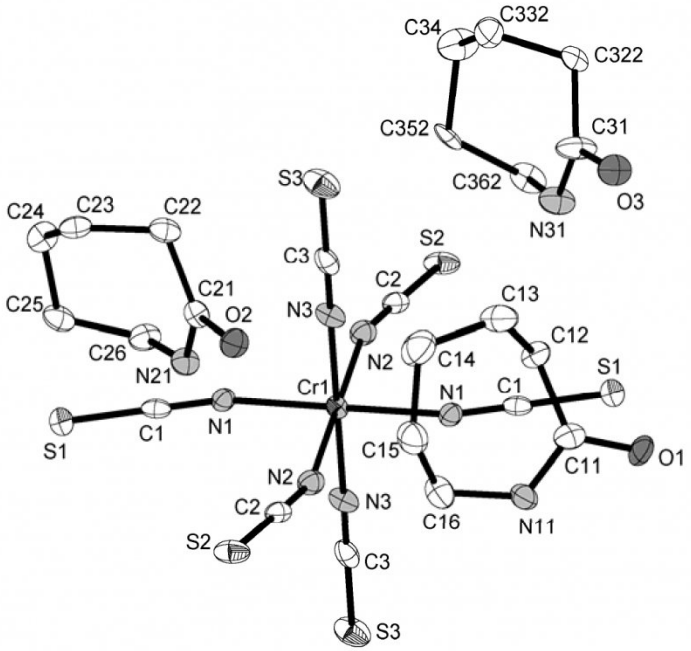

Рис. 1. Строение соединения $(\varepsilon\text{-}C_6H_{12}NO)_3 \cdot [Cr(NCS)_6] \cdot 3(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)$. Атомы водорода, а также минорная компонента разупорядоченной молекулы (катиона) ε-капролактама опущены

Рентгеноструктурные характеристики координационных соединений вошли в Кембриджский банк структурных данных и могут быть использованы для кристаллохимического анализа.

Результаты РСА и ИК - спектроскопии рас-

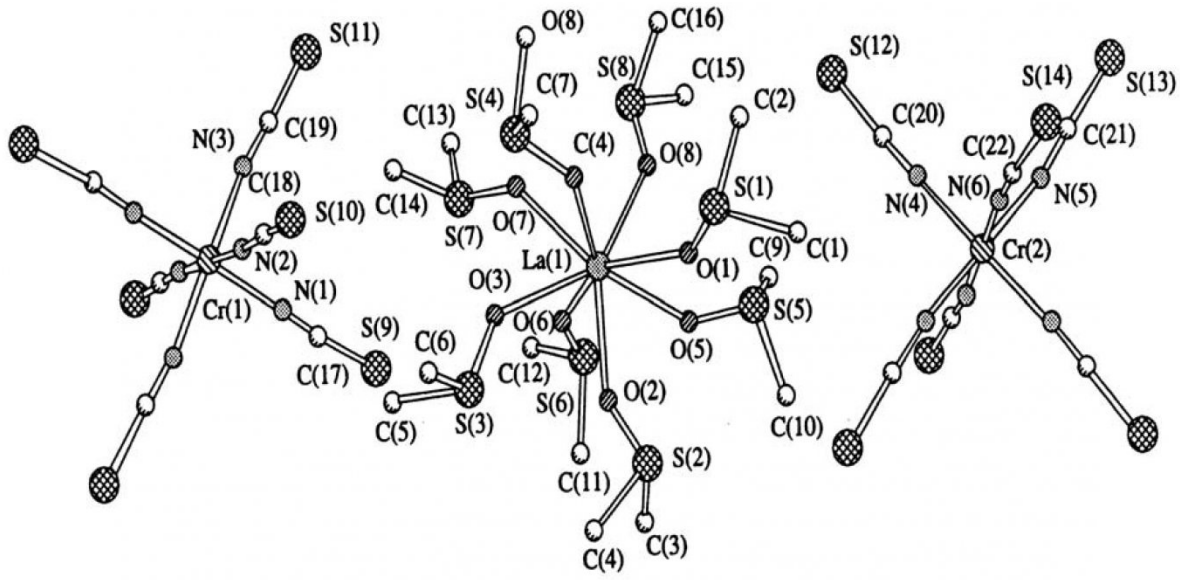

Рис. 2. Строение и нумерация атомов ионов в комплексе $[La(DMCO)_8][Cr(NCS)_6]$. Непронумерованные атомы являются кристаллографически зависимыми

смотрены на основе концепции ЖМКО [18, 19], объясняющий образование изотиоцианатныхионных комплексов и полимерных соединений с мостиковыми тиоцианатными группами.

Исследованы физико-химические свойства полученных веществ. Определены растворимость, химическая устойчивость, плотности, магнитные свойства соединений [20-30]. Выполнен термический анализ веществ на воздухе и в инертной атмосфере. Составы газообразных продуктов термолиза установлены методом масс-спектрометрии, твердых продуктов – методом рентгенофазового анализа (РФА) [31-36]. 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 [37-40]. Температуры термохромных переходов хотя и являются функцией скоростей нагревания, но для одних и тех же веществ изменяются незначительно. 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. ДКС, обладающие яркой окраской термоперехода, пригодны для получения тонких термохромных пленок, термочувствительных красок, запрессовывания в полимерные и другие матрицы [41-44].

При термолизе ДКС в окислительной атмосфере образуются биметаллические оксидные нанопорошки, в восстановительной среде – биметаллические нанопорошки, причем стехиометрия комплексов-предшественников задает состав образующихся фаз. Таким образом, ДКС являются перспективными прекурсорами для создания высокодисперсных систем. Такие смешанные системы за счет синергизма обладают новыми или улучшенными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков, Ю. Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии, 2004. – Т. 73. – С. 900-916.

2. Синтез и кристаллическая структура трис(ε-капролактамия) гексаизотиоцианатохромата(III)три(капролактам)сольвата / Е. В.Черкасова [и др.] // Журнал неорганической химии, 2006. – Т. 51. - № 4. – С. 609-614.

3. *Черкасова, Т. Г.* Кристаллическая структура комплекса тетраизотиоцианатодиамминхромата(III) диметилсульфоксония / Т. Г. Черкасова, И. П. Горюнова // Журнал неорганической химии, 2004. – Т. 59. - № 1. – С. 26-28.

4. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и кристаллическая структура комплекса гексаизотиоцианатохромата(III) гидробис(N-оксида пиридина) / Т. Г. Черкасова, К. В. Мезенцев // Координационная химия, 2002. – Т. 28. - № 7. – С. 510-515.

5. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и кристаллическая структура моногидратагексаизотиоцианатохромата (III)2-аминопиридиния / Т. Г. Черкасова, К. В. Мезенцев // Журнал неорганической химии, 2002. – Т. 47. - № 2. – С. 271-277.

6. *Черкасова, Т. Г.* Кристаллическая структура гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта (диметилсульфоксид)лантана(III) // Журнал неорганической химии, 1994. – Т. 39. – № 8.

7. Synthesis and crystal structure of scandium(III) and cadmium(II) thiocianato complex with dimethylsulfoxide / V. V. Chenskaya, A. V. Virovets, S. A. Gromilov, N. V. Podberezskaya, T. G. Cherkasova // Inorganic Chemistry Communications, 2000. – V. 3. - № 9. – P. 482-485.

8. Черкасова, Т. Г. Кристаллическая структура тетратиоцианатомеркурата(II) ди(диметил сульфоксид)никеля(II) / Т. Г. Черкасова, Н. А. Золотухина // Журнал неорганической химии, 2002. – Т. 47. - № 3. – С. 433-436.

9. Синтез и кристаллическая структура гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта(ε-капролактам) эрбия(III) / Т. Г.Черкасова [и др.] // Журнал неорганической химии, 2008. – Т. 53. - № 5. – С. 837-840.

10. Synthesis and crystal structure of octa(ε-caprolactam) neodymium(III) hexa (isothiocyanate)chromate(III) / E. V. Cherkasova, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, N. V. Podberezskaya, T. G. Cherkasova // Inorganic Chemistry Communications, 2006. – V. 9. - № 1. – P. 4-6.

11. Octakis(ε-caprolactam-kO) erbium(III) hexaisothiocyanatochromate(III) / E. V. Cherkasova, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, N. V. Podberezskaya, T. G. Cherkasova // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm., 2007. – V. 63. - P. 195-198.

12. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ε-капролактам) лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием. / Е. В.Черкасова [и др.] // Журнал неорганической химии, 2009. – Т. 50. - № 1. – С. 144-155.

13. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и кристаллическая структура тетраизотиоцианатодиамминхромата (III) диакватетрадиметилсульфоксидиндия (III) / Т. Г. Черкасова, И. П. Горюнова // Журнал неорганической химии, 2003. – Т. 48. - № 4. – С. 611-614.

14. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и кристаллическая структура ундекайодотетрамеркурат(II) окта(диметилсульфоксид) лантана (II) / Т. Г. Черкасова, Ю. В. Аносова, Т. М. Шевченко // Журнал неорганической химии, 2004. – Т. 49. - № 1. – С. 22-25.

15. *Черкасова, Т. Г.* Кристаллическая структура тетраизотиоцианатоцинката гексадиметилсульфоксидникеля (II) / Т. Г. Черкасова, Е. В. Цалко // Координационная химия, 2004. – Т. 30. - № 12. – С. 939-942.

16. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и кристаллическое строение тетраизотиоцианатоцинкатбис (диметилсульфоксид) кадмия / Т. Г. Черкасова, Е. В. Цалко // Журн. неорганической химии, 2004. – Т. 49. - № 11. – С. 1813-1816.

17. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и рентгеноструктурное исследование комплекса висмута(III) с моноэтаноамином / Т. Г. Черкасова, Н. А. Голубенко, Э. С. Татаринова // Журнал неорганической химии, 2005. – Т. 50. - № 9. – С. 1482-1485.

18. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / А. Д. Гарновский [и др.]. – Ростов Н/Д: Издательство Ростовского университета, 1986. – 272 с.

19. Жестко-мягкие взаимодействия и строение координационных соединений / Т. Г. Черкасова [и др.] // Вестник ЗСО РАЕН, 2005. – № 7. – С. 83-86.

20. *Черкасова, Т. Г.* Комплексные соединения редкоземельных элементов и иттрия с диэтилсульфоксидом / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татаринова, Б. Г. Трясунов // Журнал неорганической химии, 1988. – Т. 33. - № 11. – С. 2772-2774.

21. *Черкасова, Т. Г.* Синтез и физико-химическое исследование комплексных соединений алюминия, галлия, индия с диметилсульфоксидом / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татаринова, Б. Г. Трясунов // Журнал неорганической химии, 1989. – Т. 34. - № 10. – С. 2561-2564.

22. Синтез и свойства координационных соединений редкоземельных элементов с диметилсульфоксидом / Т. Г. Черкасова [и др.] // Журнал неорганической химии, 1989. – Т. 34. - № 10. – С. 2872-2876.

23. Координационные соединения элементов подгруппы титана с диметилсульфоксидом / Т. Г. Черкасова [и др.] // Известия вузов. Химия и хим. технология, 1990. – Т. 33. - № 1. – С. 28-31.

24. Координационные соединения алюминия, галлия, индия с диметилсульфоксидом / Т. Г. Черкасова [и др.] // Журнал неорганической химии, 1990. – Т. 35. - № 10. – С. 2673-2676.

25. *Черкасова, Т. Г.* Физико-химическая характеристика комплексов титана (III)с диметилсульфоксидом и диметилформамидом / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татаринова, Б. Г. Трясунов // Журнал неорганической химии, 1991. – Т. 36. - № 9. – С. 2317-2319.

26. Комплекс уранила с диметилформамидом / Т. Г. Черкасова [и др.] // Радиохимия, 1991. – Т. 33. - № 6. – С. 84-87.

27. *Черкасова, Т. Г.* Тиоцианатохроматы тяжелых металлов // Журн. неорганической химии, 1992. – Т. 37. - № 1 – С. 131-136.

28. Синтез и физико-химическое исследование гекса(изотиоцианато)хромат (III)диамминди(диметилсульфид)платины (II) / Т. Г. Черкасова [и др.] // Журнал неорганической химии, 1996. – Т. 41. - № 11. – С. 1872-1873.

29. *Черкасова, Т. Г.* Физико-химическое исследование дитиоцианатобис (диметилсуфоксид)кадмия / Т. Г. Черкасова, В. В. Ченская, Б. Г. Трясунов // Координационная химия, 2001. – Т. 27. - № 12. – С. 949-950.

30. Гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов цериевой группы с ε-капролактамом / Т. Г. Черкасова [и др.] // Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2006. – Т. 49. - № 5. – С. 11-13.

31. *Черкасова, Т. Г. Т*ермический анализ гекса(тиоцианато)хроматов(III) комплексов металлов с неорганическими лигандами / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татаринова, Б. Г. Трясунов // Вестник Кузбасс. госуд. технич. ун-та, 1998. – № 6. – С. 98-100.

32. *Черкасова, Т. Г.* Термохромный эффект в гекса (изотиоцианато)хроматных (III) комплексах металлов с нейтральными органическими лигандами / Т. Г. Черкасова, В. С. Черкасов, Э. С. Татаринова // Журнал неорганической химии, 1994. – Т. 39. - № 9. – С. 1483-1485.

33. *Черкасова, Т. Г.* Масс-спектрометрическое исследование процессов термолиза биметаллического комплекса с полиморфной структурой // Физико-химические процессы в неорганических материалах: Тез. докл. VII Международ. конф., 6-9 окт. 1998г. - Кемерово, 1998. - Ч. 2. - С. 111.

34. *Черкасова, Т. Г.* Термический анализ тетраизотиоцианатодиамминхроматов(III) кадмия(II) и марганца(II) / Т. Г. Черкасова, Е. А. Герасимова, Т. В. Уткина // Журнал неорганической химии, 2007. – № 9. – С. 117-120.

35. Термическое исследование три(ε-капролактамия) гекса(изотиоцианато) хроматом(III) трис(ε-капролактам)сольвата / Т. Г. Черкасова [и др.] // Ползуновский вестник, 2008. 33 – С. 47-49.

36. Термический анализ комплексов гекса(изотиоцианато)хроматов(III) редкоземельных элементов(III) с ε-капролактамом / Е. В. Черкасова [и др.] // Журн. неорган. химии, 2009. – Т. 54. - № 10. – С. 1700-1704.

37. Патент 2097714 РФ, МПК[51] G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Т. Г. Черкасова [и др.]. – Опубл. в Б.И., 1995. - № 33.

38. Патент 2187081 РФ, МПК[51] G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; К. В. Мезенцев, Т. Г. Черкасова – Опубл. в Б.И., 2002. - № 22.

39. Патент 2290648 РФ, МПК[51] G01R 11/16 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Е. В. Черкасова [и др.]. – Опубл. в Б.И., 2006. - № 36.

40. Патент 2301974 РФ, МПК[51] G01R 11/12 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Е. В. Черкасова [и др.]. – Опубл. в Б.И., 2007. - № 18.

41. Биметаллические тиоцианатные комплексы – основа для получения полифункциональных материалов / Т. Г. Черкасова [и др.] // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. 23-28 сент. 2007 г. – Москва, 2007. - Т. 2. - С. 599.

42. Термочувствительные материалы на основе тиоцианатных комплексов переходных металлов / Т. Г. Черкасова [и др.] // Природные и интеллект. ресурсы Сибири (Сибресурс 2006): Матер. XI Междунар. научно-практ. конф., Кемерово: ГУ КузГТУ, 23-24 нояб. 2006. - С. 117-119.

43. *Черкасова, Т. Г.* Термоинициированные процессы в тонкопленочных лакокрасочных материалах с термохромными свойствами / Т. Г. Черкасова, К. В. Мезенцев // Ползуновский вестник, 2006. – № 2-1. – С. 107-112.

44. Термохимические индикаторы на основе гетеробиметаллических разнолигандных комплексов / Т. Г. Черкасова [и др.] // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. съезда, 25-29 мая 1998, -Санкт-Петербург, 1998, Т.1. С.330-331.

□ Автор статьи:

Черкасова
Татьяна Григорьевна
- докт.хим.наук, проф., декан
ХТФ КузГТУ
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru