

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, р - 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 $pH \leq 3$ получены соединения с внешнесферной координацией протонированных органических катионов [2-5]. В

частности, исследование комплекса (ϵ - $C_6H_{12}O_3$)₃[Cr(NCS)₆] • 3(ϵ - $C_6H_{11}NO$) методом рентгеноструктурного анализа (PCA) показало, что соединение ионного островного типа (рис. 1), кристаллизуется в триклинической 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 PCA, установлено, что большинство соединений кристаллизуются в триклинической или моноклинной сингониях.

Так, PCA гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта(диметилсульфоксид)лантана(III) [La(DMSO)₈] [Cr(NCS)₆] кристаллизуется в триклинической 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; $Z = 2$; $\rho_{выч.} = 1,496$ г/см³; пр. гр. $P\bar{1}$. Координационный полиэдр лантана представляет собой искаженную квадратную антипризму, хром находится в октаэдрическом окружении (рис. 2) [6].

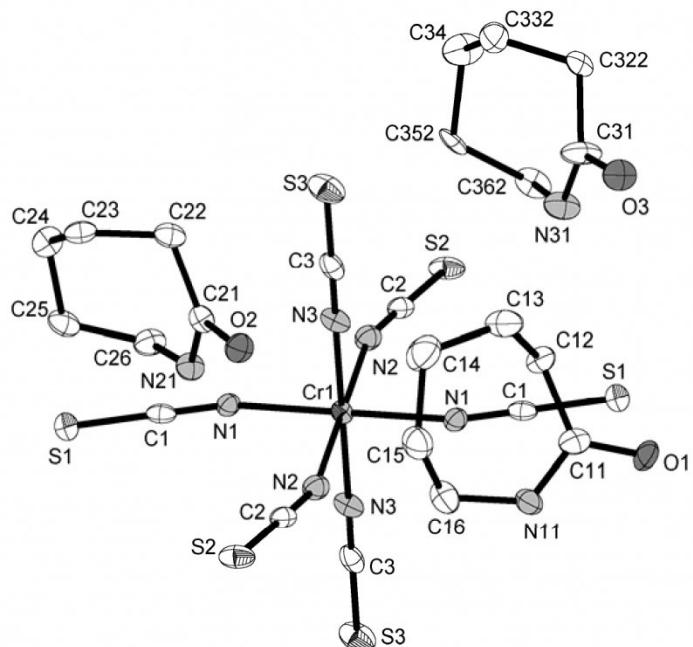


Рис. 1. Строение соединения (ϵ - $C_6H_{12}O_3$)₃[Cr(NCS)₆] · 3(ϵ - $C_6H_{11}NO$). Атомы водорода, а также миорная компонента разупорядоченной молекулы (катиона) ϵ -капролактама опущены

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

Результаты PCA и ИК - спектроскопии рас-

функцией скоростей нагревания, но для одних и тех же веществ изменяются незначительно. Повидимому, обратимое изменение цвета связано со структурными изменениями в кристаллах ДКС при нагревании вследствие сильной тенденции

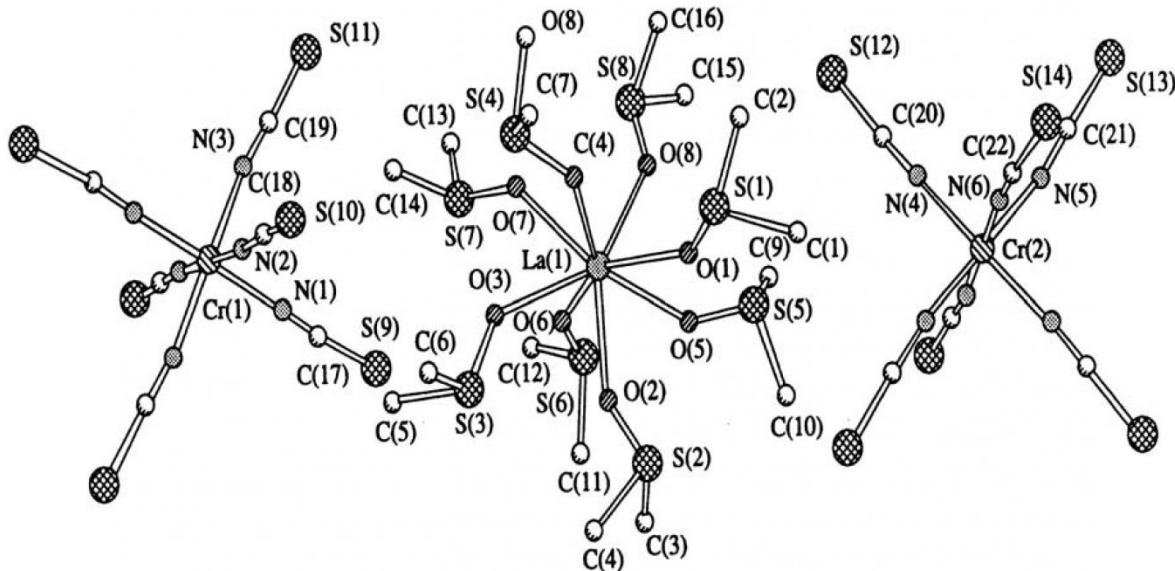


Рис. 2. Строение и нумерация атомов ионов в комплексе $[La(DMCO)_8][Cr(NCS)_6]$. Непронумерованные атомы являются кристаллографически зависимыми

смотрены на основе концепции ЖМКО [18, 19], объясняющий образование изотиоцианатных ионных 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

органических фрагментов к разупорядоченности.

Термо чувствительные 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, термо чувствительных 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-капролактама) гексаизотиоцианатохромата(III)три(капролактам)сольват / 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) thiocyanato complex with dimethylsulfoxide / V. V. Chenskaya, A. V. Virovets, S. A. Gromilov, N. V. Podberezhskaya, 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. Podberezhskaya, 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. Podberezhskaya, 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 тетраизотиоцианатоцинката бис (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 диметилформамиодом / 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 (диметилсульфоксид)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. Термический 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)сольват / 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, МПК⁵¹ G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Т. Г. Черкасова [и др.]. – Опубл. в Б.И., 1995. - № 33.
38. Патент 2187081 РФ, МПК⁵¹ G01K 11/14 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; К. В. Мезенцев, Т. Г. Черкасова – Опубл. в Б.И., 2002. - № 22.
39. Патент 2290648 РФ, МПК⁵¹ G01R 11/16 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Е. В. Черкасова [и др.]. – Опубл. в Б.И., 2006. - № 36.
40. Патент 2301974 РФ, МПК⁵¹ 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.hntv@kuzstu.ru