

УДК 54-386

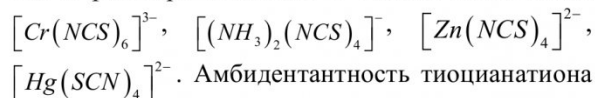
Т.Г. Черкасова

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ТИОЦИАНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ, НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Современная координационная химия является интегрирующей среди химических наук, развитие ее во многом определяется требованиями современных технологий и созданием новых материалов.

Гетеробиметаллические тиоцианатные комплексы перспективны для использования в различных вариантах химического анализа, в качестве катализаторов, термо- и фоточувствительных материалов. В настоящее время интенсивно развиваются исследования, связанные с получением функциональных материалов из соединений - предшественников. Для успешного развития этого направления необходимы данные о строении и физико-химических характеристиках соединений, состоящих из комплексных катиона и аниона.

Исследования гетеробиметаллических тиоцианатных комплексов проводится в течение многих лет на кафедре химии и технологии неорганических веществ Кузбасского государственного технического университета. Получены соединения большинства металлов Периодической системы элементов. В качестве анионов использованы инертные объемные отрицательно заряженные ионы, способные из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения:

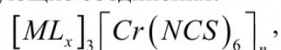


Амбидентантность тиоцианатона обуславливает возможности получения как тиоцианатных изолированных комплексов, так и соединений с мостиковой роданидной группой.

Лигандное окружение металлов-комплексобразователей катионных частей соединений формировалось из молекул органических веществ: диметилсульфоксида (ДМСО), диэтилсульфоксида (ДЭСО), диметилформамида (ДМФА), *N*-оксида пиридина (*PvO*), ϵ -капролактама (КПЛ) и других. ДМСО и ДМФА обладают благоприятными стерическими свойствами, в то время как семичленный конформационно гибкий цикл молекулы КПЛ создают определенные стерические препятствия к комплексообразованию.

При разработке условий синтезов установлено, что в водных растворах при $pH \leq 3$ образуются комплексы с органическими катионами, структуры которых определены методом РСА [1-3]. Структуры соединений ионного типа, окружение атомов хрома октаэдрическое.

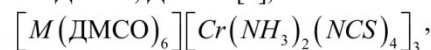
В интервале $pH 4-6$ из водных растворов получены следующие соединения:



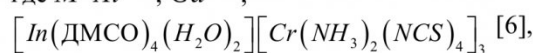
где $M = Ag^+, TL^+, Be^{2+}, TiO^{2+}, ZrO^{2+}, HfO^{2+}, VO^{2+}, UO_2^{2+}, CO^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, Ln^{3+}, Ti^{3+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Th^{4+}$;

$L = \text{ДМСО, ДМФА}$ [4], $[L_2M(NCS)_4Hg]_n$, где $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}$;

$L = \text{ДМСО, ДМФА}$ [5],



где $M = Al^{3+}, Ga^{3+}$,



где $M = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}$ [7-9], $[Lu(\text{КПЛ})_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6] \cdot 1,5H_2O$ [10].

Из неводных растворов синтезированы комплексы $[ML_6][Zn(NCS)]$,

где $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$; $L = \text{ДМСО, ДМФА}$ [11], $[Cd(\text{ДМСО})_2Zn(NCS)_4]$ [12]. Состав веществ

установлен методами химического анализа и измерения электропроводности в неводных растворах.

Особенности строения комплексов установлены ИК спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов. Показано, что органические лиганды в катионах связаны с металлами-комплексобразователями через атомы кислорода (сдвиг полос поглощения $\nu(CO)$, $\nu(SO)$, $\nu(NO)$ в низкочастотную область). Строение координационных соединений обсуждено с позиций принципа жестко-мягких кислот и оснований (ЖМКО). В большинстве соединений анионы являются изотиоцианатными, то есть связь металлов-комплексобразователей с роданидными- и аминогруппами осуществляется через атомы азота. Комплексы ртути(II) имеют полимерную структуру с мостиковой тиоцианатной группой.

Установлены кристаллические и молекулярные структуры соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов. Получение монокристаллов комплексов является сложной задачей, так как рост их из растворов происходит в течение длительного времени и при этом практически невозможно соблюдать постоянство условий роста. Соединения лантаноидов с ДМСО кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, комплексы лантаноидов с КПЛ характеризуются, по крайней мере тремя структурными типа-

ми: триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; тетрагональная сингония, пр. гр. $I4/m$; моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$. Кристаллы остальных соединений также моноклинные. Структуры всех комплексов ионного типа за исключением соединений ртути(II), структура которых молекулярная, состоящая из полимерных цепей.

Определены плотности, магнитные моменты и растворимость веществ.

Термическое разложение комплексов изучено при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере. Комплексы с анионом соли Рейнке имеют температуры термолитического разложения ниже 100°C , комплексы ртути разлагаются в интервале $120-250^\circ\text{C}$. При изучении термического поведения соединений лантаноидов составов $[ML_8][Cr(NCS)_6]$ ($L = \text{ДМСО, ДМФА, КПЛ}$) обнаружено обратимое изменение окраски из сиреневой в темно-зеленую при нагревании \square охлаждении веществ. Изменение цвета наблюдается для комплексов различных лантаноидов в интервале $140-215^\circ\text{C}$ [13, 14].

Обратимое изменение окраски, по-видимому, объясняется структурными изменениями в кристаллах комплексов при нагревании вследствие сильной тенденции органических лигандов в катионах к разупорядоченности, в то время как инертный комплексный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион во всех соединениях сохраняет форму слабо искаженного октаэдра. Интерпретация процессов термолитического разложения подтверждается ИК спектроскопическими характеристиками твердых продуктов разложения при $100, 300$ и 400°C . Методом РФА установлено, что продукты разложе-

ния на воздухе комплексов РЗЭ при 1000°C представляют собой смеси Ln_2O_3 и Cr_2O_3 . Масс-спектрометрические исследования показали, что качественный состав продуктов термолитического разложения в газовой фазе одинаков для комплексов всех лантаноидов. При разложении комплексов $[LnL_8][Cr(NCS)_6]$ при температурах выше 350°C можно предположить, судя по значениям массовых чисел, наличие частиц CN^+ , S^+ , C_2N^+ , CS^+ , $(CN)_2^+$, N_2S^+ , S_2^+ , CS_2^+ , $S(CN)_2^+$, S_6^+ , а также новых структур и их фрагментов, образование и распад которых обусловлены внутримолекулярным взаимодействием.

Полученные комплексы являются перспективными в практическом плане, так как обладают ярким изменением окраски термолитического перехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации, растворимостью в органических растворителях и индифферентностью к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим. Компоненты их несложны в получении вещества легко наносится на подложки в виде тонких термохромных пленок и термочувствительных покрытий, обладающих долговечностью, выдерживают множество обратимых циклов нагревания \square охлаждения без разложения. Эти свойства позволяют рекомендовать комплексы к использованию в качестве компонентов термочувствительных составов [15]. Образование смесей оксидных биметаллических порошков при относительно невысоких температурах перспективно для получения низкотемпературной оксидной керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Т.Г. Кристаллическая структура комплекса тетраизотиоцианатодиаминокрома(III)диметилсульфоксония / Т.Г. Черкасова, И.П. Горюнова // Журн. неорганической химии, 2004. – Т. 49. – № 1. – С. 26-28.
2. Мезенцев К.В. Синтез и кристаллическая структура моногидрата гекса(изотиоцианато)хромата(III)-2-аминопиридина / К.В. Мезенцев, Т.Г. Черкасова // Журн. неорганической химии, 2002. – Т. 47. – № 2. – С. 271-277.
3. Черкасова Е.В. Синтез и кристаллическая структура трис(ϵ -капролактама)гекса(изотиоцианато)хромата(III) три(капролактама) сольвата / Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина // Журн. неорганической химии, 2006. – Т. 51. – № 4. – С. 609-614.
4. Черкасова Т.Г. Гексатиоцианатохроматы(III) комплексов металлов с диметилсульфоксидом и диметилформамидом // Дисс. докт. хим. н., 1994. – 304 с.
5. Черкасова Т.Г. Кристаллическая структура тетратиоцианатомеркурата(II)ди(диметилсульфоксид)никеля(II) / Т.Г. Черкасова, Н.А. Золотухина // Журн. неорганической химии, 2002. – Т. 47. – № 3. – С. 433-436.
6. Черкасова Т.Г. Синтез и кристаллическая структура тетраизотиоцианатодиаминокрома(III) диакватетрадиметилсульфоксидиндия(III) / Т.Г. Черкасова, И.П. Горюнова // Журн. неорганической химии, 2003. – Т. 48. – № 4. – С. 611-615.
7. Cherkasova E.V. Synthesis and crystal structure of octa(ϵ -caprolactam)neodymium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) / E.V. Cherkasova, A.V. Virovets, E.V. Peresyapkina, N.V. Podberezskaaya, T.G. Cherkasova // Inorg. Chem. Commun, 2006. – V. 9. – № 1. – P. 4-6.
8. Черкасова Е.В. Гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов цериевой группы с ϵ -капролактамом / Е.В. Черкасова, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2006. – Т. 49. – № 5. – С. 11-13.

9. *Cherkasova E.V.* Octakis(ϵ -caprolactam-KO)erbium(III) hexaisothiocyanatochromate(III) / E.V. Cherkasova, A.V. Virovets, E.V. Peresyapkina, N.V. Podberezskaia, T.G. Cherkasova // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm., 2007. – V. 63. – P.m 195-m198.

10. *Черкасова Е.В.* Сесквигидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III)тетрааква(ϵ -капролактама)лютеция(III) / Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г. Черкасова // Журн. неорган. химии, 2009. – Т. 54. – № 2. – С. 315-320.

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

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

13. *Черкасова Т.Г.* Обратимые, термочувствительные материалы / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, О.А. Кузнецова, Б.Г. Трясунов // Патент РФ № 2097714 от 27.11.1997.

14. *Черкасова Е.В.* Обратимые биметаллические термоиндикаторы / Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина // Патент РФ № 2301974 от 27.06.2007.

15. *Черкасова Т.Г.* Биметаллические тиоцианатные комплексы – основа для получения полифункциональных материалов / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, К.В. Мезенцев, Е.В. Черкасова, Е.Г. Гумбрис // Тез. докл. Менделеевского съезда по общ. и прикл. Химии. – Москва. – 2007. – Т. 2. – С. 599.

□ Автор статьи:

Черкасова
Татьяна Григорьевна
– докт.хим.наук, декан химико-
технологического фак-та КузГТУ,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

УДК 54-386

Т. М. Шевченко

Н-ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Большое влияние на формирование научно-исследовательской тематики на кафедре химии и технологии неорганических веществ оказала школа В. В. Серебренникова. В 50-летний юбилей факультета хочется выразить искреннюю благодарность ТГУ, Виктору Васильевичу Серебренникову (его нет уже в живых), всем томичам, кто помогал и поддерживал молодую науку на химическом факультете нашего института. Назову имена тех, кто работает или работал в КузГТУ и прошел школу Виктора Васильевича Серебренникова. Это Э. С. Татарина, А. Т. Малинина, Р. А. Бескровная, Н. Н. Чурилова, Т. М. Шевченко, Т. Г. Черкасова, Г. В. Кохно.

Большинство из учеников В. В. Серебренникова занимались в своё время химией координационных соединений редкоземельных элементов. Некоторые – Э. С. Татарина и Т. Г. Черкасова – продолжают работать по этой теме, успешно развивают идеи своего учителя и достигли к настоящему времени больших успехов.

Исследование комплексообразующей способности ионов редкоземельных элементов представляется весьма интересным с теоретической и практической точек зрения.

С одной стороны, между атомами редкоземельных элементов имеется большое сходство, которое обусловлено электронными configura-

циями – с увеличением порядкового номера элемента заполнение электронами происходит только глубоко расположенного f-подуровня. С другой стороны, в пределах f-подуровня имеются устойчивые конфигурации с полностью или наполовину заполненным f-подуровнем и, кроме того, у трёх элементов имеются 5d-электроны.

По мере накопления 4f-электронов, то есть с увеличением порядкового номера элемента, связь их с ядром становится более прочной по сравнению с 5d-электронами. Поэтому трижды ионизированные атомы редкоземельных элементов содержат только 4f-электроны, в то время как 5d- и 6s-электроны удаляются.

Ионы редкоземельных элементов напоминают в своём поведении ионы со структурой внешней оболочки, имитирующей структуру инертных газов, поэтому в одной группе с редкоземельными элементами рассматривают иттрий, лантан, а также скандий, то есть элементы, не имеющие 4f-электронов.

Трёхвалентные ионы иттрия, скандия и лантаноидов образуют большое число комплексных соединений по ряду особенностей схожих с соединениями d-элементов.

Таким образом, имеется большая возможность проследить связь между некоторыми свойствами (в том числе способностью к комплексообразова-