

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**УДК 54-386**

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И ОСТРОВНЫХ СТРУКТУР В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ИНЕРТНЫМИ КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ И КАТИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНОИДОВ(III)**

**Черкасова Татьяна Григорьевна,**  
доктор химических наук, профессор, e-mail:ctg.hnrv@kuzstu.ru

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева 650000, Россия, Кемерово, ул. Весенняя,28.

**Аннотация.** Актуальность работы: возможность получения новых функциональных материалов на основе двойных комплексных соединений (ДКС) как прекурсоров.

Цель работы: рассмотрение и обобщение результатов получения и исследования кристаллических структур и свойств двойных комплексных соединений (ДКС).

Методы исследования: химический, ИК-спектроскопический, рентгеноструктурный анализ.

Результаты: закономерности формирования полимерных и островных структур обсуждены на основе концепции «жестко-мягких кислот и оснований» (ЖМКО).

**Ключевые слова:** двойные комплексные соединения, полимерные и островные структуры.

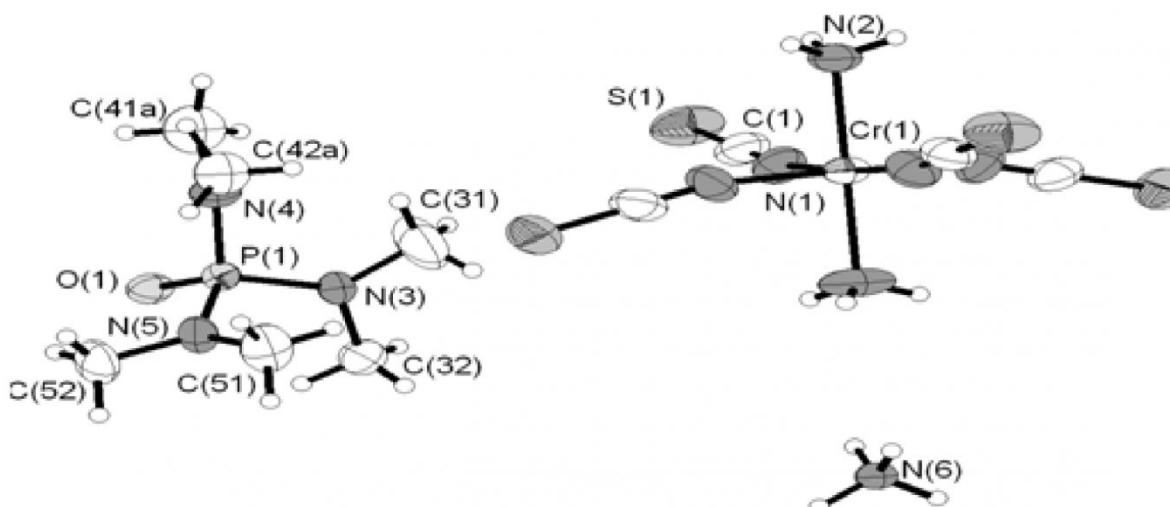
Современные высокотехнологичные производства требуют создания новых поколений функциональных материалов, получаемых на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Перспективными прекурсорами для их получения являются координационные соединения, в том числе двойные комплексные соединения (ДКС), состоящие из комплексного катиона и комплексного аниона с разными металлами – центральными атомами. Они используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов. ДКС представляют интерес в качестве предшественников для получения функциональных материалов.[1-12]. В частности, гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с некоторыми нейтральными органическими лигандами ( $\epsilon$ -капролактам, ДМСО, ДМФА, никотиновая кислота) проявляют термохромные свойства и могут быть использованы в термоиндикаторных устройствах для визуального контроля температур и температурных полей [13]. Стехиометрия комплекса-предшественника уже на стадии синтеза задает состав образующихся при термолизе высокодисперсных смешанных оксидных или полиметаллических фаз, причем термолиз протекает при относительно невысоких температурах. ДКС также могут служить платформой, обеспечивающей благоприятные условия для формирования трехмерных надмолекулярных структур, в процессах самосборки которых активное участие принимают водородные связи. Для развития таких исследований необходима информация о физико-химических характеристиках и строении прекур-

соров, а также разработка направленного синтеза комплексов с целью получения веществ с определенными свойствами.

Инертные объемные анионы, в частности, роданидные и галогенидные, способны из системы лабильных комплексов в растворе выделять в осадок соединения металлов и поэтому удобны для прямого синтеза ионных островных и полимерных двойных комплексных соединений, которые могут служить прекурсорами для получения функциональных материалов. Распределение зарядов в роданидном ионе  $SCN^-$  свидетельствует о его амбидентатности, что предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов с возможностью образования ионных и мостиковых структур [14-17]. Координационные полимеры способны переплетаться с образованием пространственно неразделимых, но химически не связанных конгломератов, кристаллы которых имеют особые физико-химические свойства.

Цель настоящей работы заключалась в рассмотрении и обобщении результатов получения и исследования кристаллических структур и свойств ДКС «жестких» и «мягких» металлов, представляющих интерес для получения полифункциональных материалов.

Все ДКС получены прямым синтезом из водных растворов солей переходных металлов и лантаноидов, инертных комплексных анионов ( $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ ,  $[HgI_4]^{2-}$ ,  $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ ,  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ ,  $[CoCl_4]^{2-}$ , синтезированных согласно [18]) и нейтральных азот-, серу- и фосфорсодержащих нейтральных органических соединений при pH среды в интервале 4-6 во избежание образования побочных продуктов. Химический анализ

Рис.1. Схема нумерации атомов в  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 4((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ 

веществ выполнен по разработанным методикам в соответствии с [19-21].

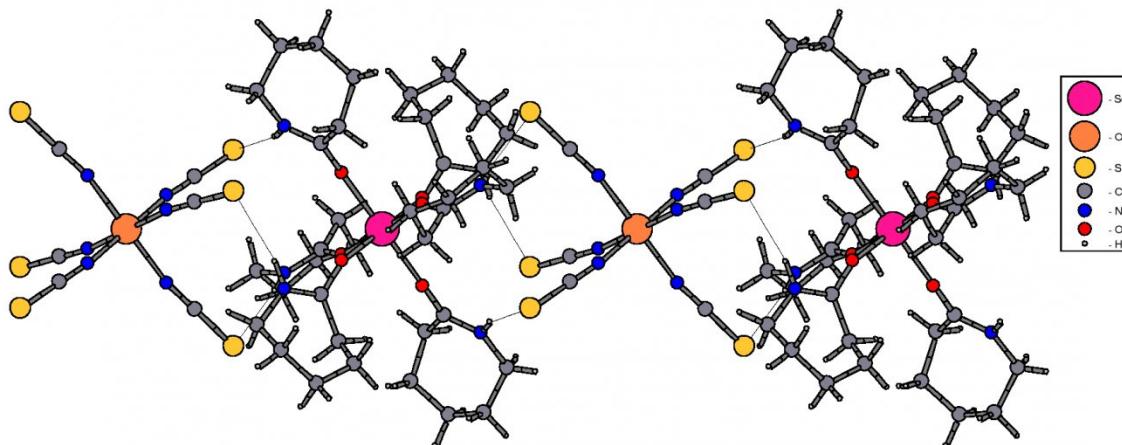
Кристаллические структуры комплексов установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Определены кристаллографические характеристики. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружковом дифрактометре Bruker X8Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при комнатной температуре с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$ - и  $\varphi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов до  $2\theta=55^\circ$ . Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [22]. Структура 1 расшифрована прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [23].

Согласно концепции «жестко-мягких кислот и оснований» (ЖМКО) при «жестко-жестком» взаимодействии предпочтительно получение ионных островных структур. Именно такой тип взаимо-

действия наблюдается в ДКС лантаноидов с анионными роданидными комплексами хрома (рис. 1, 2) [3,24, 25]. 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)[26], так и полимерные комплексы [27]. Полимерные структуры ожидаются в соответствии с концепцией ЖМКО появляются при «мягко-мягком» взаимодействии [28].

Большое количество изученных структур позволяет предсказывать строение получаемых комплексов и проводить направленный синтез ДКС с совокупностью требуемых свойств, что необходимо для получения функциональных материалов определенного назначения.

В частности, при изучении термического поведения соединений установлено, что ДКС ионного островного типа обладают обратимыми термо-чувствительными свойствами, при нагревании до определенных температур меняют окраску, возвращая первоначальный цвет при охлаждении. Полимерные соединения такими свойствами не обладают.

Рис.2. Строение комплекса  $[\text{Sc}((\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO})_6[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_3$

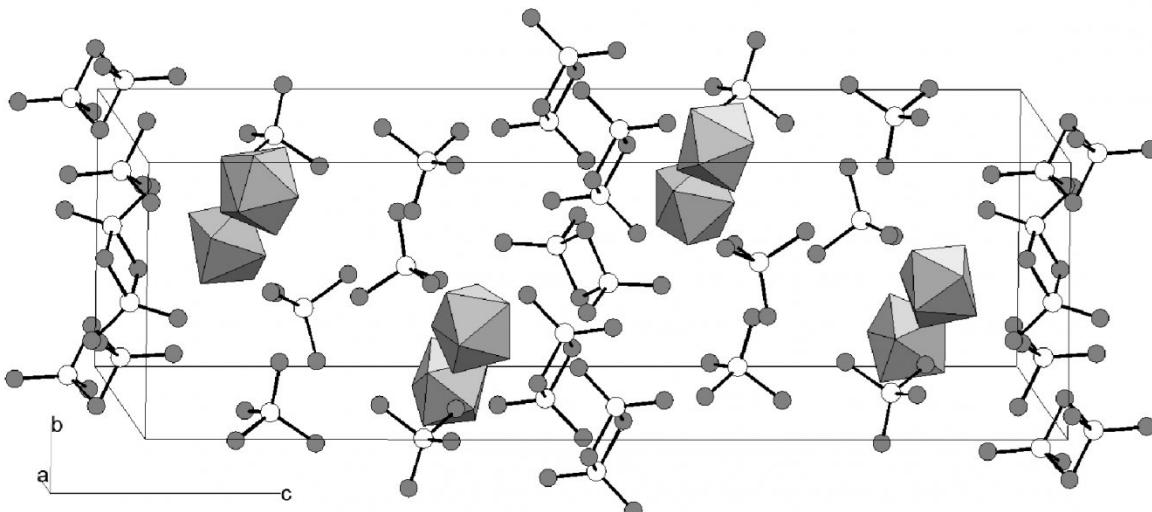


Рис. 3. Кристаллическая упаковка в  $[La(C_7H_{11}NO)_7(H_2O)]_2[HgI_4]_2[Hg_2I_6]$

Термочувствительные пигменты служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима в различных технологических процессах [29]. Метод индикации температуры с помощью термочувствительных веществ позволяет быстро и достаточно точно контролировать, а в ряде случаев регулировать температурные колебания в широких пределах, не требует сложных операций и дорогостоящей измерительной аппаратуры, позволяет измерять температуру труднодоступных поверхностей любой формы и величины, пригоден для непосредственного измерения температурного поля и распределения тепловых нагрузок [30, 31].

Одним из типов термоиндикаторов являются термохимические индикаторы, представляющие собой сложные вещества, которые при достижении определенной температуры резко изменяют свой цвет за счет химического взаимодействия компонентов или изменения кристаллической структуры.

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

Изучение продуктов термического разложения ДКС при температурах выше 600<sup>0</sup> С 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 за интерес, проявленный к работе, и помочь в проведении рентгеноструктурных исследований сотрудникам Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН А.В. Вировцу, Е.В. Пересыпкиной, Н.В. Подберезской. Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания № 10.782. 2014К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии.- 2004.-Т.73.-№ 9.- С.899-916.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардимашева Г.И. // Российский химический журнал.- 2009. - Т.53.- № 1.- С.140144.
3. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др //Журнал структурной химии. -2009. -Т.50. - № 1. -С.144.
4. Митина Т.Г., Хамитова Д.Р., Блатов В.А. //Координационная химия.-2012.-Т.38.-№1.-С.323-327.
5. Li B.Y., Xing Z.Q., Han Z.B. // Координационная химия.-2012.-Т.38.-№1.-С.63-68.
6. Sun S., Zhang G.X., Gao J.Q. at al // Координационная химия.-2012.-Т.38.-№1.-С.329-334.
7. Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. //Успехи химии.-2011.-Т.80.-№ 11.- С.1061-1086.
8. Chen H., Zhang L., Hu B. et al // Журнал структурной химии. -2014. -Т.55. -№ 1. -С.94-100.
9. Домонов Д.П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: автореф. дис....канд. хим. наук.- Институт неорган. химии СО РАН, Новосибирск, 2009.
10. Smekal Z., Brerezina F., Sindela Z. et al // Trans. Met. Chem.- 2010. -V.22. -№3. -P.299-307.
11. Kay J., Moore J.W., Glick M.D. // Inorg. Chem. -1972. -V.11. -№ 11. -P.2818-2825.

12. Wrzeszcz G., Dobrzanska L., Wojtczak A., Grodzicki A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -P. 2862-2865.
13. Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С., Черкасов В.С.//Журнал неорганической химии.- 1994.-Т.39.- № 9. -С.1483-1486.
14. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.: Высш. шк., 1985.- 455с
15. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии -Ростов Н/Д: Изд–во Ростовск. ун-та, 1986. - 272 с.
16. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. – Киев: Вища школа, 1981. – 360с.
17. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг – М. – Л.: Химия, 1986 – 632 с.
18. Руководство по неорганическому синтезу/ в 6 т. т 5 под ред. Г. М. Брауэра. – М.: Мир, 1985 – 1768 с.
19. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. - 975с.
20. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник. - М.: Химия, 1982. -642с.
21. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975. - 223с.
22. Sheldrick G.M. // SADABS. Program for empirical X-ray absorption correction. Bruker-Nonius, 1990-2004.
23. Sheldrick G.M. // SHELX-97. Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.
24. Исакова И.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. //Журнал неорганической химии.-2012.-Т.57.-№ 9.-С.1303-1308.
25. Virovets A.V., Cherkasova E.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G .//Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials.-2015.-V.230.-№ 8.-P.551-558.
26. Тихомирова А.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. //Журнал неорганической химии.-2013.-Т.58.-№ 5.-С.607-615.
27. Гиниятуллина Ю.Р., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. // Журнал неорганической химии.-2012.-Т.57.-№ 6.-С.881-884.
28. Черкасова Т.Г., Золотухина Н.А. // Журнал неорганической химии.-2002.-Т.47.-№ 3.-С.433-436.
29. Абрамович Б.Г. Термоиндикаторы и их применение.- М.: Энергия, 1972.- 224 с.
- 30.Абрамович Б.Г. Цветовые индикаторы температуры/ Б.Г. Абрамович, В.Ф. Карташев. - М.: Энергия, 1978. - 216 с.
31. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. - Л.: Химия, 1991. - 112 с.

Поступило в редакцию 11.08.2015

## UDC 54-386

### REGULARS OF FORMATION POLIMERS AND ISLANDS STRUCTURES FOR GETEROMETALLIC SISTEMS WITH INERT COMPLEX ANIONS AND CATIONS OF CROSSING METALS AND LANTHANOIDS(III)

**Cherkasova Tatiana G.,**

D.Sc. (Chemical), Professor , e-mail:ctg.hntv@kuzstu.ru

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Abstract.** The urgency of the discussed issue: possible application new functional materials.

The main aim of the study: results synthesis and research crystal structures and properties double complex compounds (DCC) are examined and generalized.

The methods used in the study: chemical, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

The results: regulars of formationpolimers and island structures discussed on basis of conception «hard – soft asids and basics».

**Key words:** double complex compounds, polymers and island structures.

## REFERENCES

1. Tret'jakov Ju.D.// *Uspehi himii.* - 2004.-T.73.-№ 9.- S.899-916.
2. Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimashova G.I.// *Rossijskij himicheskij zhurnal.* - 2009. -T.53.- № 1.- S.140144.
3. Virovec A.V., Peresypkina E.V., Cherkasova E.V. i dr.// *Zhurnal strukturnoj himii.* -2009. -T.50. -№ 1. -S.144.
4. Mitina T.G., Hamitova D.R., Blatov V.A.// *Koordinacionnaja himija.* -2012.-T.38.-№1.-S.323-327.
5. Li B.Y., Xing Z.Q., Han Z.B.// *Koordinacionnaja himija.* -2012.-T.38.-№1.-S.63-68.
6. Sun S., Zhang G.X., Gao J.Q. at al.// *Koordinacionnaja himija.* -2012.-T.38.-№1.-S.329-334.
7. Jutkin M.P., Dybcev D.N., Fedin V.P.// *Uspehi himii.* -2011.-T.80.-№11.- S.1061-1086.
8. Chen H., Zhang L., Hu B. et al.// *Zhurnal strukturnoj himii.* -2014. -T.55. -№ 1. -S.94-100.
9. Domonov D.P. Issledovanie termicheskogo razlozhenija dvojnyh kompleksnyh soedinenij metallov pervo-go perehodnogo rjada: avtoref. diss....kand. him. nauk.- Institut neorgan. himii SO RAN, Novosi-birsk, 2009.
10. Smekal Z., Brrezina F., Sindela Z. et al.// *Trans. Met. Chem.* - 2010. -V.22. -№3. -P.299-307.
11. Kay J., Moore J.W., Glick M.D.// *Inorg. Chem.* -1972. -V.11. -№ 11. -P.2818-2825.
12. Wrzeszcz G., Dobrzanska L., Wojtczak A., Grodzicki A. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2002. -P. 2862-2865.
13. Cherkasova T.G., Tatarinova Je.S., Cherkasov V.S.// *Zhurnal neorganicheskoy himii.* - 1994.-T.39.- № 9. -S.1483-1486.
14. Kukushkin Ju.N. *Himija koordinacionnyh soedinenij.* - M.: Vyssh. shk., 1985.- 455s
15. Garnovskij A.D., Sadimenko A.P., Osipov O.A., Cincadze G.V. *Zhestko-mjagkie vzaimodejstvija v koordinacionnoj himii* Rostov N/D: Izd-vo Rostovsk. un-ta, 1986. - 272 s.
16. *Himija psevdogalogenidov* / Pod red. A. M. Goluba, H. Kelera, V. V. Skopenko. – Kiev: Vishha shkola, 1981. – 360s.
17. Grinberg, A. A. *Vvedenie v himiju kompleksnyh soedinenij* / A. A. Grinberg – M. – L.: Himija, 1986 – 632 s.
18. Rukovodstvo po neorganicheskemu sintezu/ v 6 t. t 5 pod red. G. M. Braujera. – M.: Mir, 1985 – 1768 s.
19. Sharlo G. *Metody analiticheskoy himii.* - M.: Himija, 1965. - 975s.
20. Uil'jams U.Dzh. *Opredelenie anionov. Spravochnik.* - M.: Himija, 1982. 642s.
21. Klimova V.A. *Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedinenij.* - M.: Himija, 1975. - 223s.
22. Sheldrick G.M.// *SADABS. Program for empirical X-ray absorption correction.* Bruker-Nonius, 1990-2004.
23. Sheldrick G.M.// *SHELX-97. Release 97-2.* University of Goettingen, Germany, 1998.
24. Isakova I.V., Peresypkina E.V., Virovec A.V., Cherkasova T.G.// *Zhurnal neorganicheskoy himii.* -2012.-T.57.-№ 9.-S.1303-1308.
25. Virovets A.V., Cherkasova E.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G.// *Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials.*-2015.-V.230.-№ 8.-P.551-558.
26. Tihomirova A.V., Peresypkina E.V., Virovec A.V., Cherkasova T.G.// *Zhurnal neorganicheskoy himii.* -2013.-T.58.-№ 5.-S.607-615.
27. Ginijatullina Ju.R., Peresypkina E.V., Virovec A.V., Cherkasova T.G.// *Zhurnal neorganicheskoy himii.* -2012.-T.57.-№ 6.-S.881-884.
28. Cherkasova T.G., Zolotuhina N.A.// *Zhurnal neorganicheskoy himii.*-2002.-T.47.-№ 3.-S.433-436.
29. Abramovich B.G. *Termoindikatory i ih primenenie.*- M.: Jenergija, 1972.- 224 s.
30. Abramovich B.G. *Cvetovye indikatory temperatury/* B.G. Abramovich, V.F. Kartavcev. - M.: Jenergija, 1978. - 216 s.
31. Kukushkin Ju.N. *Soedinenija vysshego porjadka.* - L.: Himija, 1991. - 112 s.

Received 11 August 2015