

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54-386

ПОЛУЧЕНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РОДАНИДНЫХ АНИОНОВ ХРОМА(III)

PREPARATION AND COMPARATIVE CHARACTERISTICS COMPLEX COMPOUNDS BASED THIOCYANATE ANIONS CHROMIUM (III)

Черкасова Елизавета Викторовна, канд.хим.наук, доцент
Cherkasova Elizabeth V., C.Sc.(chemical), associate professor

Черкасова Татьяна Григорьевна, докт.хим.наук, профессор, директор Института
Cherkasova Tatiana G., D.Sc.(chemical), professor, director of the Institute

E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Горюнова Ирина Петровна, канд.хим.наук, зав. кафедрой
Goryunova Irina P., C.Sc.(chemical), chair of the department

Исакова Ирина Валериевна, канд.хим.наук, доцент
Isakova Irina V., C.Sc.(chemical), associate professor

Буланова Татьяна Владимировна, канд.хим.наук, доцент
Bulanova Tatiana V., C.Sc.(chemical), associate professor

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

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

Аннотация: В статье рассмотрены синтезы и проведена сравнительная характеристика комплексообразования металлов с органическими лигандами и гекса(изотиоцианато)хромат(III)- и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионами.

Целью данной работы являлся анализ и сравнительная характеристика результатов исследований комплексных соединений на основе гекса(изотиоцианато)хромат(III)- и тетра(изотиоцианато) диамминхромат(III)-ионов.

Полученные двойные комплексные соединения могут использоваться в качестве молекулярных и ионных предшественников для создания материалов с заданными свойствами и служить платформой для формирования трехмерных надмолекулярных структур, в формировании которых принимают участие водородные связи.

Abstract: The article deals with the synthesis and characterization of the comparative metal complexation with organic ligands, and hexa(isothiocyanato)chromate(III)- and tetra(isothiocyanato)diamminhromat(III)-ions.

The aim of this work is the analysis and comparative characteristics of complex compounds based on hexa(isothiocyanato)chromate(III)- and tetra(isothiocyanato)diamminhromat(III)- ions.

The double complex compounds can be used as molecular and ionic pre-predecessors for the creation of materials with desired properties and serve as a platform for the formation of three-dimensional supramolecular structures in the formation of which participate hydrogen bonds.

Ключевые слова: комплексные соединения, гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия, тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) аммония, металлы, двойные комплексные соли.

Keywords: complex compounds, hexa(isothiocyanates)chromate(III) potassium, tetra(isothiocyanato) diamminhromat(III) ammonium, metal, double-complex salts.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения на основе роданидных анионов хрома(III) представляют интерес в связи с возможностью осуществления направленного синтеза веществ с определённым набором

свойств.

Ранее авторами в рамках систематических исследований синтезированы разнообразные комплексные соединения, содержащие гекса(изотиоцианато)хромат(III)- и тетра(изотиоцианато) диа-

мминхромат(III)-ионы [1, 2, 3].

Полученные соединения можно ориентировочно разделить на три группы. Первую группу составляют комплексы, в которых в качестве внешнесферных катионов выступают ионы металлов. Вторая группа соединений содержит в своём составе органический катион. Отдельную группу составляют двойные комплексные соли (ДКС).

Целью данной работы являлся анализ и сравнительная характеристика результатов исследований комплексных соединений на основе гекса(изотиоцианато)хромат(III)- и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовались хлориды или нитраты лантаноидов(III), марганца(II), перхлората индия(III), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфотриамид (НМРА), капролактан (CpI), никотиновая кислота (НК), соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ марок «х.ч» и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученный по стандартной методике [4].

Все комплексные соединения получены прямым синтезом из водных растворов при различных значениях pH (3-6) и исследованы химическими и физическими методами.

ИК-спектры соединений записаны на ИК Фурье спектрометре System 2000 фирмы Perkin-Elmer в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в матрице KBr.

Кристаллические структуры комплексов установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Определены кристаллографические характеристики. Измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащённом двухкоординатном CCD детектором, при комнатной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073\text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta=55^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [5]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [6].

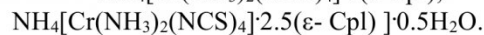
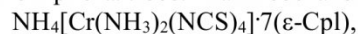
Термическое исследование соединений на воздухе проведено на дериватографе Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном Al_2O_3 при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 20-1000 °С. Термолиз комплексов в инертной атмосфере гелия при нагревании со скоростью 5 град/мин в интервале температур 25–1000°С проведен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXXR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании взаимодействия в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{НК}$ были получе-

ны комплексы составов $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, n=1, 2$). Гетеробиметаллический комплекс в подобной системе с тетра(изотиоцианато) диамминхромат(III)-ионом получить не удалось, что, вероятно, связано со стерическими затруднениями при образовании ДКС. В то же время при взаимодействии соли Рейнеке и никотиновой кислоты (pH 4-6) наблюдается образование осадка. Большинство известных органических производных соли Рейнеке - протонированные комплексы. Так, органические амины (дифенилгуанидин, о-толилгуанидин и гексаметилентетрамин) в соединениях с солью Рейнеке существуют как органические катионы [7].

Ранее авторами получены продукты взаимодействия соли Рейнеке с другими органическим лигандами (CpI, ДМСО) [8, 9], представляющие собой протонированные комплексы. При взаимодействии соли Рейнеке с капролактаном синтезированы также кристаллосольваты составов



Как показывает анализ литературных и экспериментальных данных, наибольшее разнообразие гетеробиметаллических комплексов получено с гекса(изотиоцианато)-хромат(III)-ионом.

Согласно исследованиям Басало [10], осаждение ионных соединений из водного раствора легче всего осуществляется при комбинациях маленький катион – маленький анион и крупный катион – крупный анион. В системе маленький катион – маленький анион движущей силой образования твёрдого соединения является большая энергия кристаллической решётки, в системе крупный катион – крупный анион, - малая энергия гидратации крупных ионов. Быстрое осаждение из растворов в твёрдую фазу не только увеличивает термодинамическую стабильность комплексов, но и резко ограничивает кинетические возможности их распада.

Согласно кристаллографическим данным большинство комплексов с гекса(изотиоцианато)хромат(III)- и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионом имеют ионную островную структуру [1].

В кристаллической структуре соединения $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, n=1, 2$) катион имеет полимерное цепочечное строение за счет бидентатно-мостиковой функции никотиновой кислоты (рис.). В данном соединении межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи объединяют полимерный катион, анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и сольватные молекулы воды в трехмерную систему [11].

По данным ИК-спектроскопического анализа все полученные комплексные соединения являются изотиоцианатными, что согласуется с концепцией ЖМКО [12].

Координация органических лигандов осуществляется через атом кислорода в катионах.

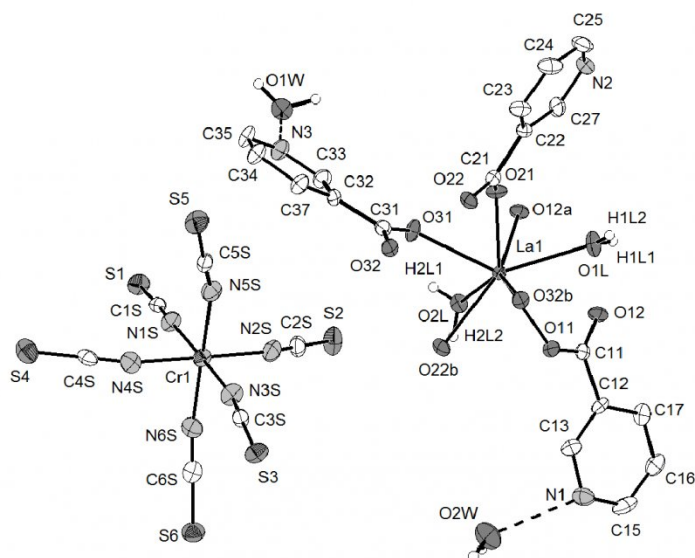


Рис. Независимая часть и схема нумерации в структуре $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Водородные N-H...O(H₂) связи показаны пунктиром.

Fig. An independent part of the numbering scheme and in the structure of $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hydrogen N-H ... O (H₂) communication shown in phantom.

Процессы термического разложения комплексов, независимо от их строения, протекают при относительно низкой температуре до 600 °С с образованием смешанных оксидных порошков. При этом, вещества, содержащие гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ион, обнаруживают обратимые термочувствительные свойства в интервале температур 160-210 °С, а тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ион – необратимые. Комплекс состава $[\text{Ln}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где Ln = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ не изменяет окраску под действием температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, прямым синтезом с использованием инертных гекса(изотиоцианато)хромат(III)- и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионов получены комплексные соединения ионного типа с катионами металлов и нейтральными органическими лигандами, протонированные комплексы и кристалло-сольваты.

ДКС могут использоваться в качестве молекулярных и ионных предшественников для создания материалов с заданными свойствами и служить платформой для формирования трехмерных надмолекулярных структур, в формировании которых принимают участие водородные связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова, Т.Г. Физико-химические исследования строения анионных двойных комплексных солей / Т.Г. Черкасова, Е.В. Черкасова, И.В. Исакова, И.П. Горюнова., А.В. Тихомирова, А.А. Бобровникова, В.И. Сырякин // Изв. вузов. Физика, 2014.-Т.57.-№7/2.-С.212-216.
2. Черкасова, Т.Г. Ионные и полимерные двойные комплексные соединения с тиоцианатными анионами хрома(III) / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарнинова, Е.В. Черкасова, Ю.Р. Гиниятуллина, А.А. Бобровникова, И.П. Горюнова, И.В. Исакова, Т.В. Буланова // Ползуновский Вестник, 2014. – №3. – С.98-100.
3. Черкасова, Т.Г. Гексаизотиоцианатохроматы(III) комплексов металлов с диметилсульфоксидом и диметилформамидом: автореферат дисс. докт. химич. наук. – Кемерово, 1994. – 34 с.
4. Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Мир, 1985 - Т.5 – 1617 с.
5. Sheldrick, G.M.. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
6. Sheldrick, G.M.. SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.
7. Lodzinska, A. Preparation and investigation of complexes salts of chromium(III) with hexamethylenetetramine, diphenyl-guanidine and o-tolylbiguanidine / A. Lodzinska, H. Zawadzki, P. Kita // Roczn. Chem, 1975. – V. 49. – P. 1239-1246.
8. Черкасова, Т.Г. Кристаллическая структура комплекса тетраизотиоцианато-диамминхромата(III) диметилсульфоксония / Т.Г. Черкасова, И.П. Горюнова // Журнал неорганической химии, 2004. – Т.49. – №1. – С.26-28.

9. Исакова, И.В. Взаимодействие тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония с ϵ -капролактамом в водном растворе. Повторное уточнение структуры $N(\epsilon-C_6H_{11})_3[Cr(NCS)_6]$ / И.В. Исакова, Е.В. Пересыпкина, А.В. Вировец, Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова // Журнал неорганической химии, 2012. – Т.57. – №5. – С.752-759.
10. Кукушкин, В.Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений / В.Ю. Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин. – Л.: Наука, 1990. – 264.
11. Черкасова, Е.В. Синтез, кристаллическая структура и особенности строения гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантана(III) и неодима(III) с никотиновой кислотой / Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г. Черкасова // Журнал неорганической химии, 2013. – Т.58. – №9. – С.1165-1171.
12. Гарновский, А. Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. – Ростов Н/Д: Изд. Ростовск. ун-та, 1986. – 272 с.

REFERENCES

1. Cherkasova, T.G. Physico-chemical study of the structure of the anionic complex double salts / T.G. Cherkasova, E.V. Cherkasova, I.V. Isakov, I.P. Goryunov., A.V. Tikhomirov, A.A. Bobrovnikova, V.I. Syryamkin // The news of universities. Physics, 2014-Т.57.-№7 / 2.-S.212-216.
2. Cherkasova, T.G. And ionic polymer complexes with double thiocyanate anions chromium(III) / T.G. Cherkasova, E.S. Tatarinov, E.V. Cherkasova, Y.R. Giniyatullin, A.A. Bobrovnikova, I.P. Goryunov, I.V. Isakov, T.V. Bulanov Polzunovsky // Herald, 2014. - №3. - S.98-100.
3. Cherkasova, T.G. Hexaizotiotsianatohromaty(III) metal complexes with DMSO and DMF: abstract diss. Doctor. chem. Sciences. - Kemerovo, 1994. - 34 p.
4. Brouwer, G. Guide inorganic synthesis. - M.: Mir, 1985 - V.5 - 1617 with.
5. Sheldrick, G.M.. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
6. Sheldrick, G.M.. SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.
7. Lodzinska, A. Preparation and investigation of complexes salts of chromium(III) with hexamethylenetetramine, diphenyl-guanidine and o-tolylbiguanidine / A. Lodzincka, H. Zawadzki, P. Kita // Roczn. Chem, 1975. – V. 49. – P. 1239-1246.
8. Cherkasova, T.G. The crystal structure of the complex tetraizotio tsianodiamminhromata (III) dimethylsulphoxonium / TG Cherkasova , IP Goryunov // Journal of Inorganic Chemistry , 2004. - Т.49 . - №1. - S.26-28 .
9. Isakov , I.V. Interaction tetra(isothiocyano)diaminhromata(III) ammonium ϵ - caprolactam in an aqueous solution . Re- specification structure $N(\epsilon-C_6H_{11})_3 [Cr(NCS)_6]$ / I.V. Isakov , E. Peresypkina , A.V. Virovets , E.V. Cherkasova , T.G. Cherkasov // Journal of Inorganic Chemistry , 2012. - Т.57 . - №5. - S.752-759 .
10. 10 Kukushkin , V.Y. Theory and practice of synthesis of coordination compounds / V.Y. Kukushkin Y.N. Kukushkin . - L.: Nauka, 1990. - 264 .
11. Cherkasova , E.V. Synthesis , crystal structure and structural features of the hexa(izotiotsianato hromatov(III) complexes of lanthanum (III) and neodymium (III) with nicotinic acid / E.V. Cherkasova , A.V. Virovets, E.V. Peresypkina , T.G. Cherkasova // Journal of inorganic chemistry , 2013 - Т.58 - . №9 - . S.1165-1171 .
12. Garnovskii , A.D. Hard- soft interaction in coordination chemistry . - Rostov O/D:. University Press, 1986. - 272 p .

Поступило в редакцию 19.02.2016
Received 19 February 20