

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54-386: [546.651.66.763]: 547-318.826.3

СТРУКТУРЫ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

STRUCTURES OF DOUBLE COMPLEX SALTS WITH THERMOCHROMIC PROPERTIES

Черкасова Татьяна Григорьевна¹,

доктор химич. наук, профессор, e-mail: ctg.hntv@kuzstu.ru

Cherkasova Tatyana G.¹, Dr. Sc., Professor

Черкасова Елизавета Викторовна¹,

кандидат химич. наук, доцент, e-mail: cherkasovaliza@mail.ru

Cherkasova Elizaveta V.¹, C. Sc. (Chemistry), Associate professor

Черкасов Виктор Саввательевич²,

кандидат физико-математич. наук, доцент, e-mail: vscherkasov@yandex.ru

Cherkasov Victor S.², C. Sc. (Physics and Mathematics), Associate professor

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

¹T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

²Кемеровский институт (филиал) Российского экономического университета им.Г.В. Плеханова, 650992, Россия, Кемерово, пр. Кузнецкий, 39

²Kemerovo Institute (branch) of G. V. Plekhanov Russian University of Economics, 39 prospect Kuznetskii, Kemerovo, 650992, Russian Federation

Аннотация. Двойные комплексные соединения – гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой $[Ln(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ и $[Ln(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $n=1-2$ получены прямым синтезом из водных растворов. Вещества изучены методом ИК - спектроскопии, определены кристаллические структуры. Установлено, что все комплексы ионного островного типа. Комплексы с ϵ -капролактамом триклинической сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$ или моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$. Соединения с никотиновой кислотой кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$. Комплексы обладают обратимыми термочувствительными свойствами и могут использоваться как химические сенсоры в термоиндикаторных устройствах для визуального контроля температур в различных технологических процессах.

Abstract. The double complex compounds - hexa(isothiocyanato)chromates (III) of lanthanide (III) complexes with ϵ -caprolactam and nicotinic acid $[Ln(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ and $[Ln(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $n=1,2$ - were produced from the aqueous solutions by means of direct synthesis. The substances are studied by the spectroscopic method; their crystal structures were determined. It is found that all the complexes are of island ionic type. $\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO$ complexes form triclinic system crystals - space group $P\bar{1}$, or monoclinic - space group $C2/c$. The nicotinic acid compositions crystallize in the monoclinic system, space group $P2_1/n$. The complexes have reversible heat-sensitive properties and can serve as the chemical sensors in the temperature-sensitive devices that are used for visual thermal control in various technological processes.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, редкоземельные элементы, гекса(изотиоцианато)хроматы(III), никотиновая кислота, ϵ -капролактам.

Keywords: Double complexes, rare-earth elements, hexaisothiocyanatochromates(III), compositions, crystal structures, nicotinic acid, ϵ -caprolactam.

предшественников, в том числе гибридных неорганических - органических веществ, интенсивно развиваются. Для развития новых, в том числе нанотехнологий, необходимо проведение планомерных фундаментальных исследований, связанных с получением, изучением строения, свойств и реакционной способности новых химических соединений [1-5]. В качестве прекурсоров большие возможности предоставляют двойные комплексные соединения (ДКС), то есть вещества, состоя-

щие из комплексных катионов и комплексных анионов, где центральными атомами являются разные металлы.

При термолизе ДКС на воздухе получают смешанные наноразмерные оксидные порошки, терморазложение в восстановительной атмосфере водорода приводит к образованию смесей мелкодисперсных металлических порошков. Оба упомянутых процесса протекают при относительно низкой температуре, что делает этот способ полу-

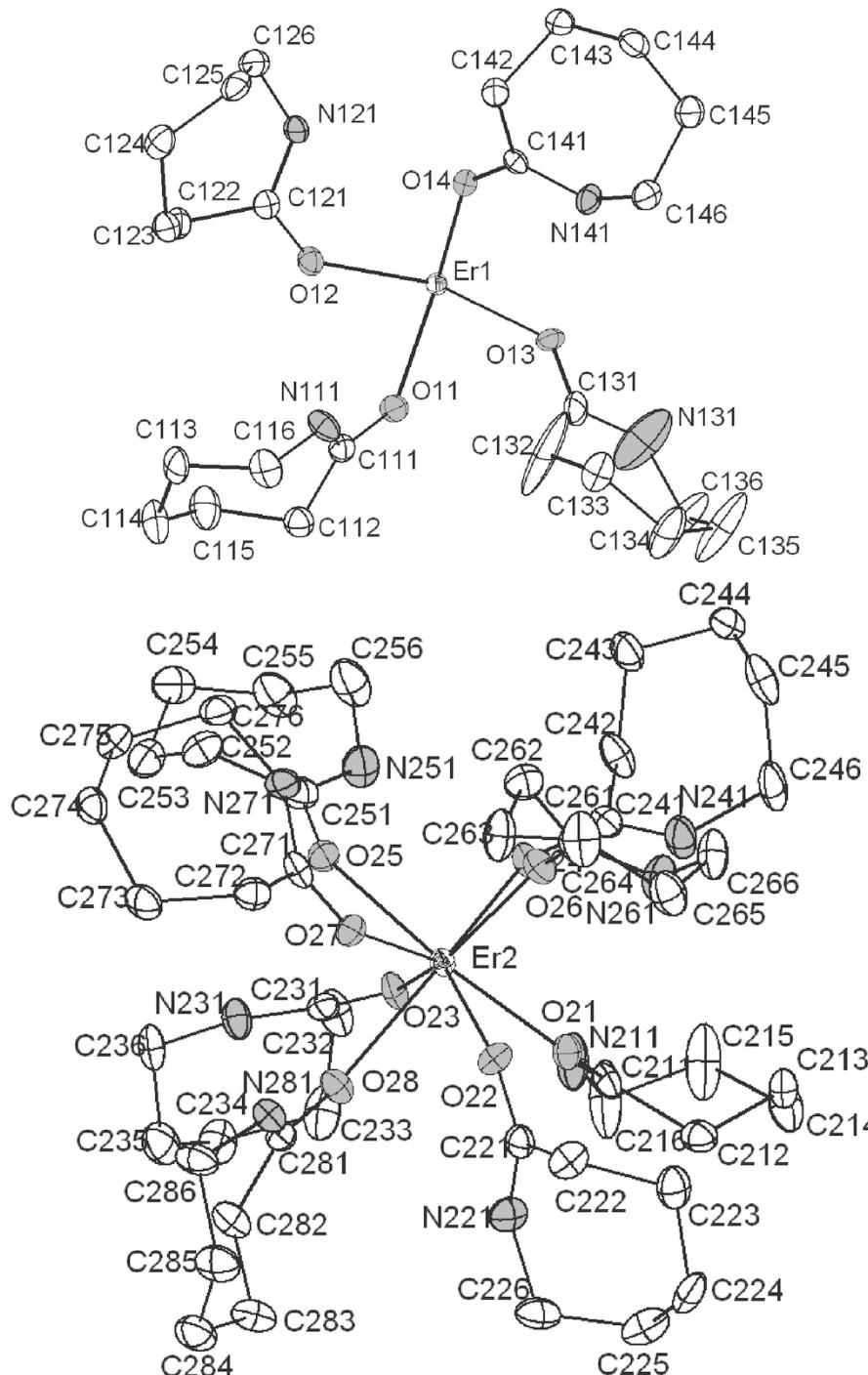


Рис.1. Кристаллографически независимые катионы в структуре $[Er(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$
Fig.1. Crystallographic independent cations in structure $[Er(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

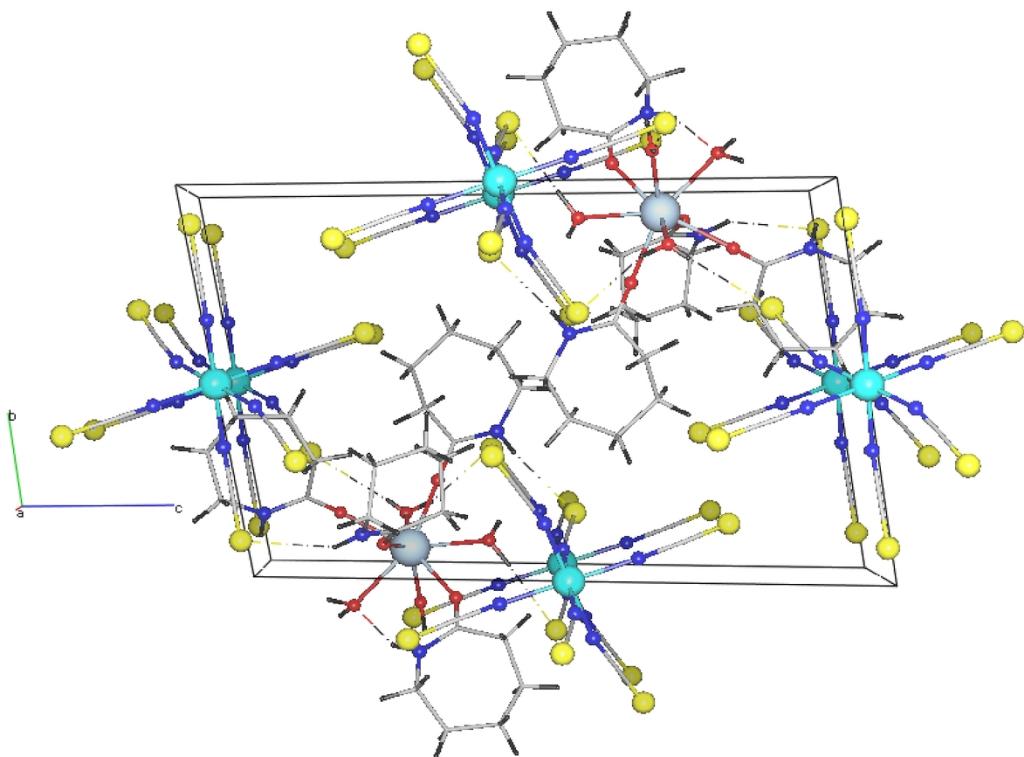


Рис.2. Упаковка атомов в структуре комплекса $[Lu(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}\text{NO})_4(H_2\text{O})_4][Cr(\text{NCS})_6]$, вид вдоль оси a .
Fig.2. Atoms pack in structure $[Lu(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}\text{NO})_4(H_2\text{O})_4][Cr(\text{NCS})_6]$, look along axis a

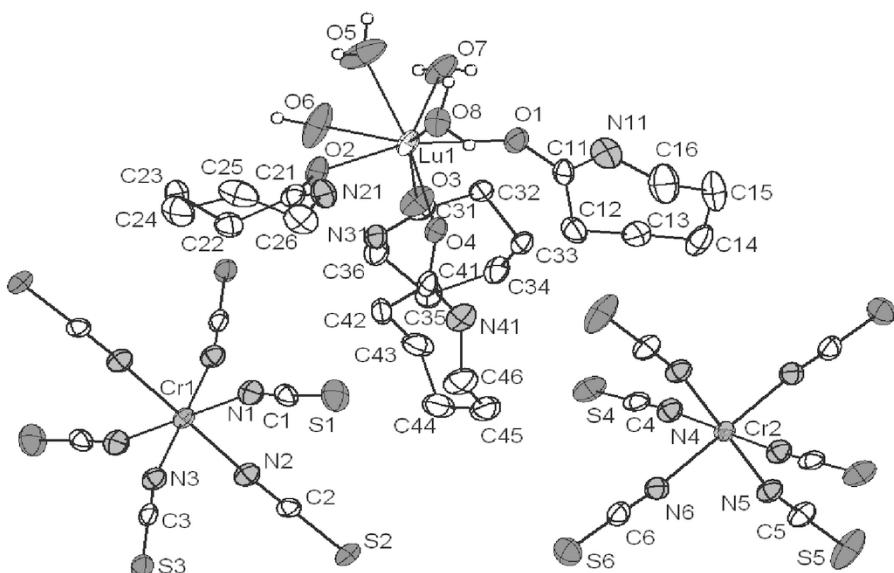
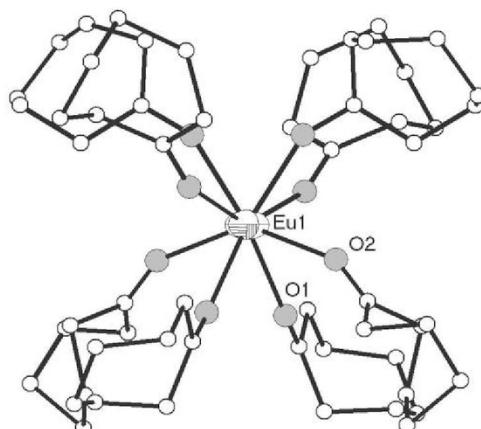


Рис.3. Фрагмент структуры комплекса $[Lu(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}\text{NO})_4(H_2\text{O})_4][Cr(\text{NCS})_6]$.
Fig.3. Fragment structure complex $[Lu(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}\text{NO})_4(H_2\text{O})_4][Cr(\text{NCS})_6]$.

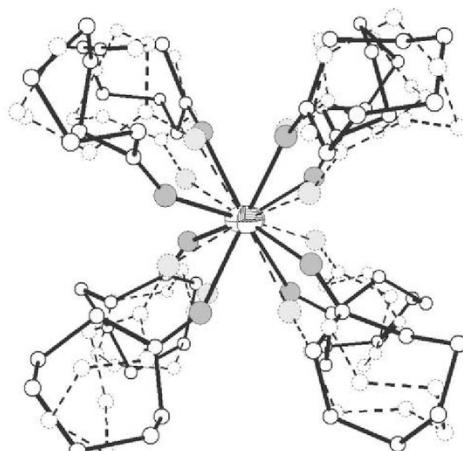
чения керамических наноматериалов экономически привлекательным. Кроме того, полученные композитные материалы за счет синергизма могут обладать комплексом новых или улучшенных свойств по сравнению с индивидуальными веществами. Привлекательным по простоте исполнения является прямой синтез ДКС с использованием кинетически инертных анионных комплекс-

сов[6-10].

Изучена большая группа ДКС с объемным инертным гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анионом и катионами-комплексами редкоземельных элементов(III) с нейтральными органическими лигандами ε-капролактамом ($C_6H_{11}\text{NO}$) и никотиновой кислотой ($C_6H_5\text{NO}_2$). Полидентатность тиоцианатных лигандов позволяет получать со-



(а)



(б)

Рис.4. Строение катиона $[Eu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8]^{3+}$ в $[Eu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$
Fig.4. Structure of cation $[Eu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8]^{3+}$ in $[Eu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

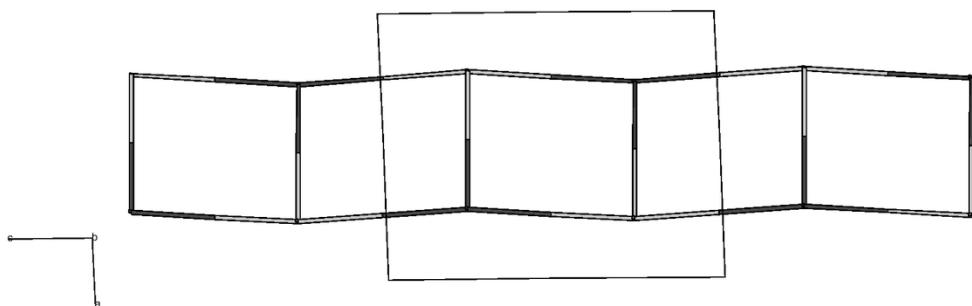


Рис.5. Топология водородных связей в ДКС состава $[Nd(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$
Fig.5. Topology of H-connections in DCC compound $[Nd(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

единения разнообразных структурных типов и физико-химических свойств.

Все комплексы получены прямым синтезом из водных растворов исходных компонентов при значениях pH, близких к нейтральному, выполнен химический анализ на металлы, содержание углерода, водорода, серы и азота. ИК – спекто-

скопическое исследование ДКС (ИК Фурье спектрометр Cary 630 FTIR фирмы Agilent, интервал 4000-400 cm^{-1} , матрица KBr) показало монодентатность ε-капролактамового лиганда и бидентатность никотиновой кислоты, находящейся в соединениях в цвиттер – ионной форме.

Монокристаллы, пригодные для РСА, выращены из смеси разбавленных водных растворов

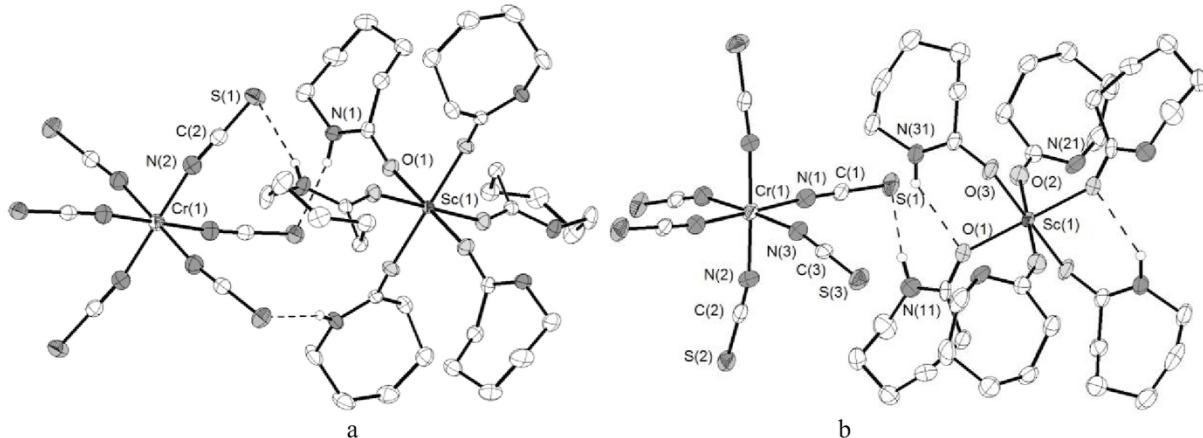


Рис.6. Водородные связи в двух полиморфных модификациях ДКС состава $[Sc(\epsilon-C_6H_{11}NO)_6][Cr(NCS)_6]$
 Fig.6. H-connections in two polymorph modification DCC compounds $[Sc(\epsilon-C_6H_{11}NO)_6][Cr(NCS)_6]$

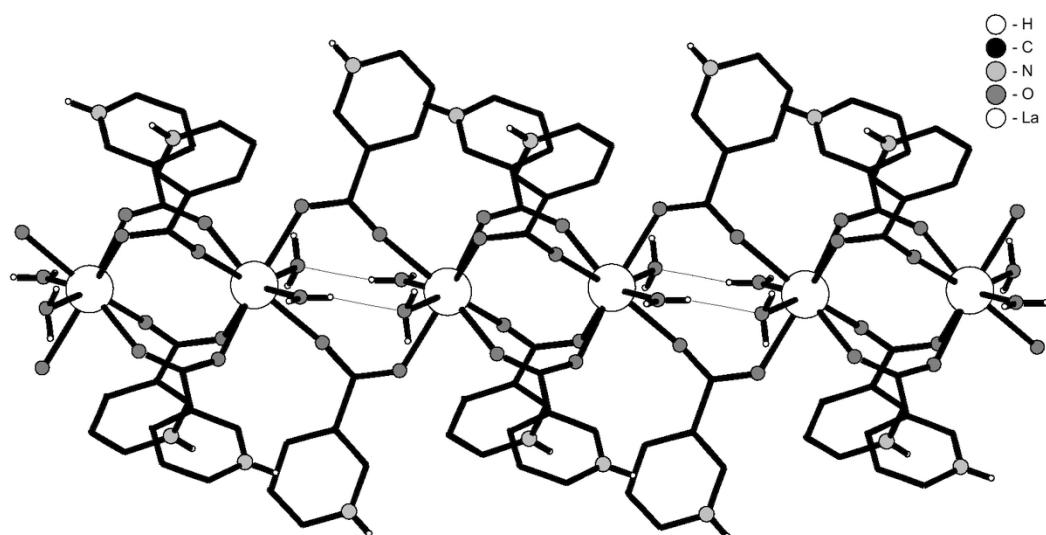


Рис.7. Полимерная цепочка в катионе ДКС $[Nd(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]\cdot H_2O$.
 Fig.7. Polymer chain in cation DCC $[Nd(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]\cdot H_2O$.

исходных веществ изотермическим испарением при 298К. Рентгеноструктурный анализ (PCA) комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружковом дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения (0.71073 Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом сканирования узких (0.5) фреймов. Поглощение учтено полуматематически по программе SADABS [11]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELLXTL [12]. Кристаллоструктурные характеристики ДКС вошли в Кембриджский банк структурных данных и могут быть использованы для кристаллохимического

анализа и расчетов кристаллических структур.

Установлено, что ДКС с гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анионом и катионами-комплексами редкоземельных элементов(III) с нейтральными органическими лигандами ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой ионного типа, что хорошо согласуется с концепцией ЖМКО для «жестко-жесткого» взаимодействия редкоземельных металлов(III) и хрома(III) [13-15]. Большинство соединений кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях (рис 1)[16].

При изменении условий эксперимента могут быть получены ДКС разного состава, при этом все изменения касаются катионов и связаны они с бидентатностью лиганда никотиновой кислоты, конформационной гибкостью семичленных циклов молекул ϵ -капролактама или стерическими факторами (рис.2,3).

Комплекс европия(III), находящегося в середине ряда лантаноидов, в отличие от других ДКС, кристаллизуется в тетрагональной сингонии, при этом обнаружен фазовый переход, где фаза при комнатной температуре высокосимметрична и разупорядочена, а низкотемпературная – низкосимметрична и, вероятно, упорядочена (рис.4)[16].

Наблюдается закономерное уменьшение па-

пах - тетрагональном и триклиническом. Возможная причина заключается в конформационных затруднениях между семичленными ϵ -капролактамовыми лигандами в комплексах, что вместе с фактором уменьшения радиусов катионов в ряду лантаноидов приводят к изменению формы комплексных катионов и далее к изменению взаимной упаковки катионов и анионов структурного типа.

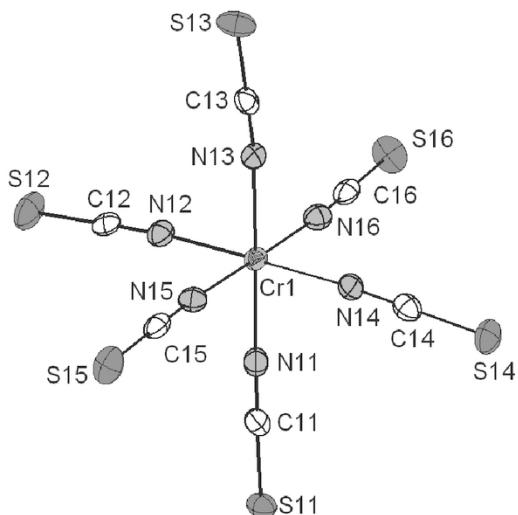


Рис.8. Кристаллографически независимые анионы в структуре $[Er(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$
Fig.8. Crystallographic independent anions in structure $[Er(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

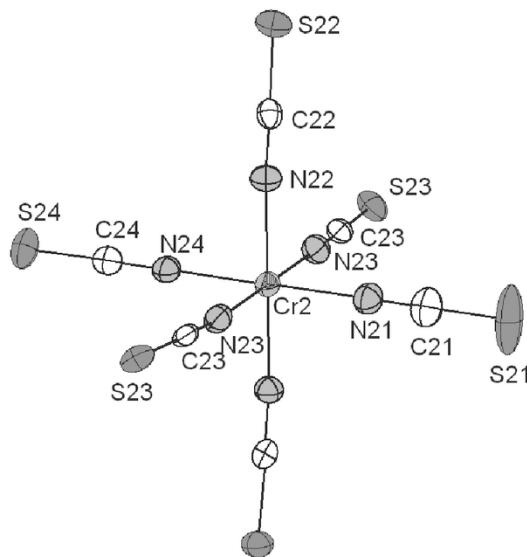
раметров и объемов элементарных ячеек, а также повышение плотностей по мере уменьшения радиусов ионов редкоземельных элементов от La^{3+} к Gd^{3+} вследствие лантаноидного сжатия.

Большую роль во всех ДЛС играют внутри- и межмолекулярные водородные связи, наличие которых приводит к образованию различных каркасов и цепочек (рис.5,6) [17].

Вследствие бидентатности лиганда никотиновой кислоты в катионах комплексов также образуются полимерные цепочки (рис.7). [18].

Инертный комплексный анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ во всех соединениях сохраняет форму слабо исказенного октаэдра (рис.8). Поэтому различия в структурных типах обусловлены изменениями форм комплексных катионов, связанных с конформационной гибкостью и стерической затрудненностью молекул органических лигандов, приводящих к изменению взаимной упаковки катионов и анионов. Молекулярные структуры всех комплексов ионного типа.

Интересно, что при одинаковых условиях синтеза и одинаковом составе ДКС с ϵ -капролактамом кристаллизуются в разных структурных типах: кристаллическая решетка комплексов цериевой группы триклиническая, иттриевой – моноклинная, а европий кристаллизуется в двух структурных ти-



В отличие от ДКС с ϵ -капролактом все соединения с никотиновой кислотой, независимо от их положения в ряду лантаноидов, кристаллизуются в триклинической сингонии, в состав катионов помимо молекул бидентатной никотиновой кислоты входят молекулы воды, вместе с металлом – комплексообразователем образуя полимерные цепочки.

При исследовании термических свойств веществ обнаружен обратимый термохромный эффект: при нагревании исследованных ионных комплексов наблюдаются изменения окраски из розовой в темно-зеленую, при охлаждении соединений восстанавливается первоначальная окраска. 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. Кроме того, ДКС являются перспективными прекурсорами для создания высокодисперсных систем, которые за счет синергизма обладают новыми или улучшенными характеристиками. Интересны и магнитные свойства ве-

ществ, содержащих в составе каждого комплекса по два парамагнитных иона.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность за

помощь в проведении рентгеноструктурных исследований и ценные консультации сотрудникам ИНХ СО РАН д.х.н. Вировцу А.В., к.х.н. Пересяпкиной Е.В., д.х.н. Подберезской Н.В.

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. Печенюк С.И., Семушкина Ю.П., Домонов Д.П., Михайлова Н.Л. Синтез и свойства двойных комплексных солей $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ и $[Ni(NH_3)_6]_3[Cr(CNS)_6]_2$. Координационная химия, 2006. – Т.32. – №8. – С.597-601.
3. Печенюк С.И., Домонов Д.П. Свойства двойных комплексных соединений. Журн. структ. химии, 2011. – Т.52. – №2. – С.419-423.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардимилиева Г.И. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокомпозитов. Рос. хим. журн., 2009. – Т.53. – С.140-145.
5. Домонов Д.П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: дис....канд. хим. наук.-ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2009.
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардимилиева Г.И. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов // Успехи химии, 2011.-Т.80.- С.272-285.
7. Smekal Z., Brtrezina F., Sindela Z. et al. Polynuclear complexes of chromium(III), copper(II) or nickel(II) with thiocyanate as bridging ligand // Trans. Met. Chem. 2010.- V.22.- No.3.- P.299-301.
8. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., GrodzickiA., Rozploch F. Synthesis and Properties of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Hydroxo Complexes// Polish J. Chem..2000.-V.74.-№ 7.-P.1017-1021.
9. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., GrodzickiA., Rozploch F. Synthesis and Characterization of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Complexes// Polish J. Chem..2000.-V.74.-P.199-206.
10. Nasir M., Rupa T.S. Thiocyanato bridged bimetallic complexes (M-SCN-Co): Synthesis, characterization and biological studies // Modern Chem.2015.- V.3.- P.1-6.
11. Bruker AXS Inc. (2000-2012). APEX2 (Version 2012.2-0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
12. Sheldrick G.M. Complex SHELXTL // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112—122.
13. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.: Выш. шк., 1985. -455с.
14. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. -М.: Мир, 1971. -220с.
15. Гарновский А.Д. А.П. Садименко, О.А. Осипов, Г.В. Цинцадзе. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии -Ростов Н/Д: Изд–во Ростовск. ун-та, 1986. - 272 с.
16. Вировец А.В., Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В. и др. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ϵ -капролактам) лантаноидов(III). // Журнал структ. химии. 2009. – Т. 50. - № 1. – С. 144-155.
17. Virovets A.V.,Cherkasova E.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G.Hydrogen bonding induced polymorphism in the scandium(III) complex with ϵ -caprolactam// Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials (Z. Kristallogr.)- 2015.- V.230.-№ 8.- P.551-558.
18. Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В. Синтез, кристаллическая структура и особенности строения гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантана(III) и неодима(III) с никотиновой кислотой // Журнал неорганической химии. 2013.- Т.58. - №9.- С.1165-1171.

REFERENCES

1. Tretyakov Y.D. Development of inorganic chemistry as fundamental basis of creation new generation function materials//Successes Chemistry., 2004.-V.73.-P.900-916.
2. Pechenyuk S.I., Semushkina Y.P., Domonov, D.P., Mishailova N.L. Synthesis and properties double complex salts $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ and $[Ni(NH_3)_6]_3[Cr(CNS)_6]_2$ //Rus. J. Coord. Chem., 2006.-V.32.-№ 8-P.1110-1115.
3. Pechenyuk S.I., Domonov, D.P. Properties of double complex compounds // J. Struct. Chem., 2011.-V.52.-№ 2.-P.419-423.
4. Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Dzhardimalieva G.I, Mtyallocomplexews as predecessors of him-selfnanocomposers// Successes Chemistry., 2011.-V.80.-P. 272-285.
5. Domonov, D.P. Investigation of thermoliz double complex compounds of first crossing row: dis. kand.

chem.science.- Institute of Inorg. Chem. SB RAS, Novosibirsk, 2009.

6. Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Dzhardimalieva G.I, Thermoliz of metallopolimers and their predecessors as the metod preparation of nanocomposers// Successes Chemistry., 2011.-V.80.-P. 272-285.
7. Smekal Z., Brrezina F., Sindela Z. et al. Polynuclear complexes of chromium(III), copper(II) or nickel(II) with thiocyanate as bridging ligand // Trans. Met. Chem. 2010. V.22. No.3. P.299.
8. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., GrodzickiA., Rozploch F. Synthesis and Properties of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Hydroxo Complexes// Polish J. Chem..2000.-V.74.-№ 7.-P.1017-1021.
9. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., GrodzickiA., Rozploch F. Synthesis and Characterization of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Complexes// Polish J. Chem..2000.-V.74.-P.199-206.
10. Nasir M., Rupa T.S. Thiocyanato bridged bimetallic complexes (M-SCN-Co): Synthesis, characterization and biological studies // Modern Chem.2015.- V.3.- P.1-6.
11. Bruker AXS Inc. (2000-2012). APEX2 (Version 2012.2-0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
12. Sheldrick G.M. Complex SHELXTL // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112—122.
13. Kukushkin Y.N. Chemistry of coordination compounds.-M.: The highest school, 1985.-455pp.
14. Gutman V. Chemistry of coordination compounds in nonwater solutions.-M.: World, 1971.-1971.-220pp.
15. Garnovskiy A.D., Sadimenko A.P., Osipov O.A., Cincadze G.V.-Rostov N/D: Publishing Rostov. univ., 1986.-272 pp.
16. Virovets A.V.,Cherkasova E.V., Peresypkina E.V. et al. Structural tipe of hexa(isothiocyanato)chromate(III) octa(окта(ϵ -caprolactam) lantanoids(III //J Struct/ Chem.. 2009. – T. 50. - № 1. – C. 144-155.
17. Virovets A.V.,Cherkasova E.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G.Hydrogen bonding induced polymorphism in the scandium(III) complex with ϵ -caprolactam// Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials (Z. Kristallogr.)- 2015.- V.230.-№ 8.- P.551-558.
18. Cherkasova E.V., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Cherkasova T.G., Podberezskaya N.V. Synthesis, crystal structure and special structure hexa(isothiocyanato)chromates(III) complexes lantaniun(III) and neodimium(III) with nicotinic asid// Russian J. Inorg. Chem. . 2013.- T.58. - №9.- C.1165-1171.

Поступило в редакцию 24.04.2017

Received 24April 2017