

УДК 54-386

Т.Г. ЧЕРКАСОВА*, Е.В. ЧЕРКАСОВА*, И.В. ИСАКОВА*, И.П. ГОРЮНОВА*, А.В. ТИХОМИРОВА*,
А.А. БОБРОВНИКОВА*, В.И. СЫРЯМКИН**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ АНИОННЫХ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа проведено исследование строения двойных комплексных солей с катионами – протонированными органическими молекулами. Установлено, что в сильноокислых растворах органические катионы (содержащие различные органические молекулы) комплексов с (изотиоцианато)хроматными(III) анионами имеют аналогичное строение $[\text{HL}_2]^+$ с протоном водорода, симметрично расположенным между нейтральными органическими молекулами вследствие образования водородной связи (O...H...O).

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, ИК-спектры, водородные связи, двойные комплексные соли.

Введение

Инертные анионные комплексы гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) аммония (соль Рейнеке) могут использоваться в аналитической практике для осаждения тяжелых металлов из растворов [1–4] и получения термочувствительных материалов [5–11].

Нами обнаружено, что из водных растворов смеси $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ или $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ и органических соединений (ϵ -капролактама, N-оксида пиридина, диметилсульфоксида) при $\text{pH} \leq 3$ выпадают бледно-сиреневые или малиновые кристаллические осадки.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании строения полученных соединений с комплексными анионами $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$.

Экспериментальная часть

Элементный анализ проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL, оснащенном EDS-спектрометром JED 2300, химический анализ на углерод и водород выполнен по стандартной методике сжиганием навески в токе кислорода.

ИК-спектры веществ сняты на ИК-фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области частот $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$, образцы запрессовывались в матрицу KBr.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых соединений выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре $T = 90.0(2)\text{--}100.0(2)$, поддерживаемой низкотемпературной приставкой Kryoflex, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких (0.5°) фреймов до $2\theta = 50.0^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Составы полученных веществ по результатам химического анализа соответствуют формулам $(\text{HL}_2)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (1) и $(\text{HL}_2)_3[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (2), где L – диметилсульфоксид $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ (*dms*o), N – оксид пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ (PyO), ϵ -капролактама ($\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, $\epsilon\text{-Cpl}$) [12, 13].

Анионы гекса(изотиоцианато)хромата(III) и тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) расположены в центре инверсии и имеют типичное строение: первый является практически идеальным октаэдром, во втором – окружение атома хрома представляет собой искаженный октаэдр, вытянутый вдоль одной из осей.

Катионы соединений по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) характеризуются наличием протона водорода, симметрично расположенного между двумя нейтральными органическими молекулами. В состав органических соединений входят атомы электроотрицательных элементов (O, N, S), способные к электростатическому взаимодействию с протоном водорода. Известно,

например, что молекулы ϵ -капролактама объединены двумя водородными связями ($N...H...O$) в циклические центросимметричные димеры [14], плотная упаковка в кристалле ϵ -CpI реализуется при максимальном насыщении всех водородных связей. Однако «принудительное» введение протонов водорода в исследуемые системы привело, как показал РСА, к возможности реализации симметричных водородных связей ($O...H...O$). Атом водорода объективно локализован точно в центре инверсии и, таким образом, находится точно между атомами кислорода двух связанных центром инверсии молекул *dms*o, PuO или ϵ -CpI. В структурах обнаружены катионы $(HL_2)^+$ с сильной водородной связью между атомами кислорода органических молекул (рис. 1–3).

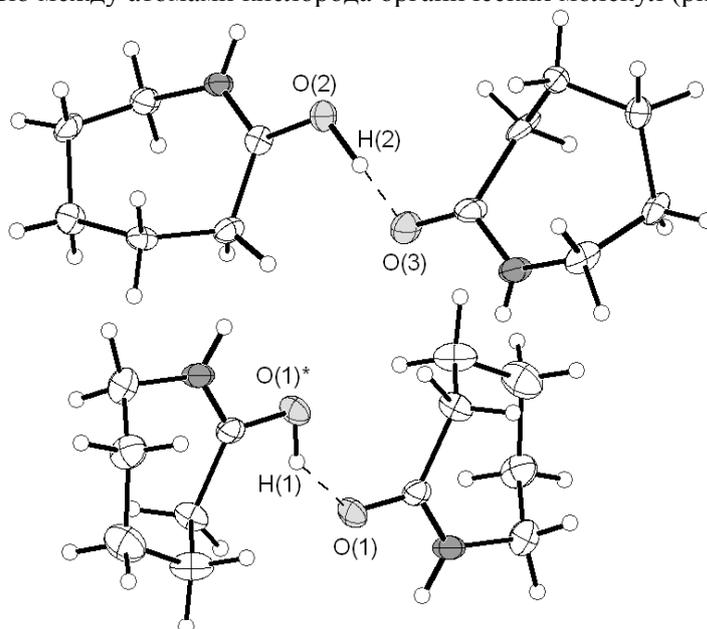


Рис. 1. Симметрично независимые катионы $(HCpI_2)^+$ в структуре $(HCpI_2)_3[Cr(NCS)_6]$

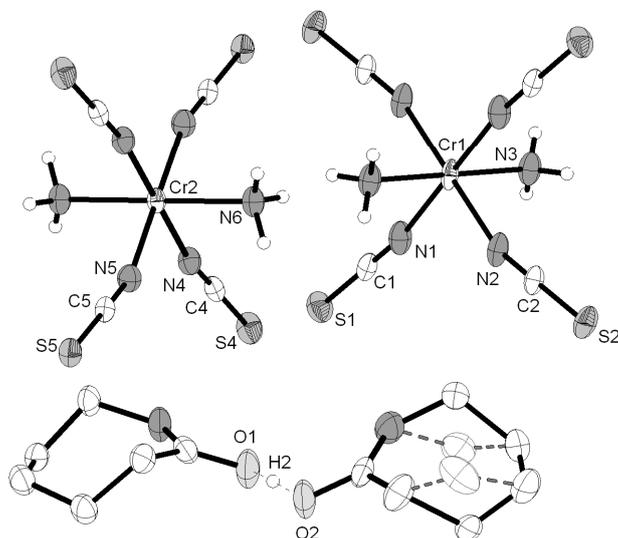


Рис. 2. Строение катиона $(CpI-H-CpI)^+$ и аниона $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ в соединении $(HCpI_2)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

На ИК-спектрах комплексов группы 1 (рис. 4) обнаружены очень сильные полосы поглощения валентных колебаний $\nu(OH)$, cm^{-1} : 2855, 2931, 3320 (I), 2856, 2928, 3313 (III). ИК-спектры соединений группы 2 (рис. 5) характеризуются полосами валентных колебаний групп (O–H) значительно меньшей интенсивности.

Полученные данные находятся в соответствии с характеристиками гомонуклеарной ($O...H...O$) водородной связи [15]. По данным РСА расстояния ($O...O$) составляют 2.450(7) – 2.441(4) Å для комплексов с анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, что соответствует очень сильной водородной связи, которая характеризуется соответствующими значениями 2.5 Å. Известно, что связи ($A...H...B$) наиболее

прочные, когда атомы А и В одинаковые, а межъядерные расстояния (А...Н) и (В...Н) имеют тенденцию к выравниванию [15]. Однако, если в комплексе $(\text{HCrI}_2)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ действительно наблюдалось выравнивание межъядерных расстояний: 1.21(5); 1.23(5), то в соединении $(\text{HCrI}_2)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ эти величины существенно различались: 0.95(14); 1.63(11) и 1.09(7); 1.34(7), хотя оба вещества характеризуются сильными водородными связями в катионах. Кроме того, в комплексах с анионами соли Рейнеке присутствуют слабые водородные связи (N...H...S) длиной более 3.5 Å между молекулами аммиака и атомами серы изотиоцианатных групп в анионных слоях.

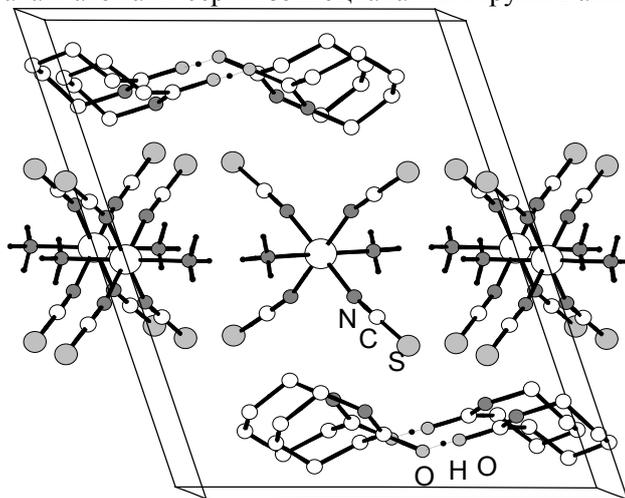


Рис. 3. Упаковка в кристалле $(\text{HCrI}_2)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, проекция на плоскость bc . Симметричная водородная связь показана пунктиром

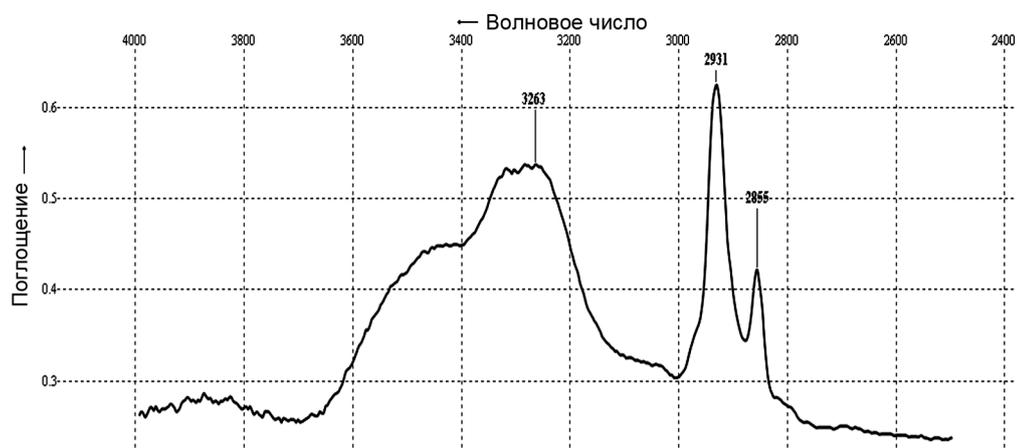


Рис. 4. ИК-спектр комплекса $[\text{H}(\epsilon\text{-CrI})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

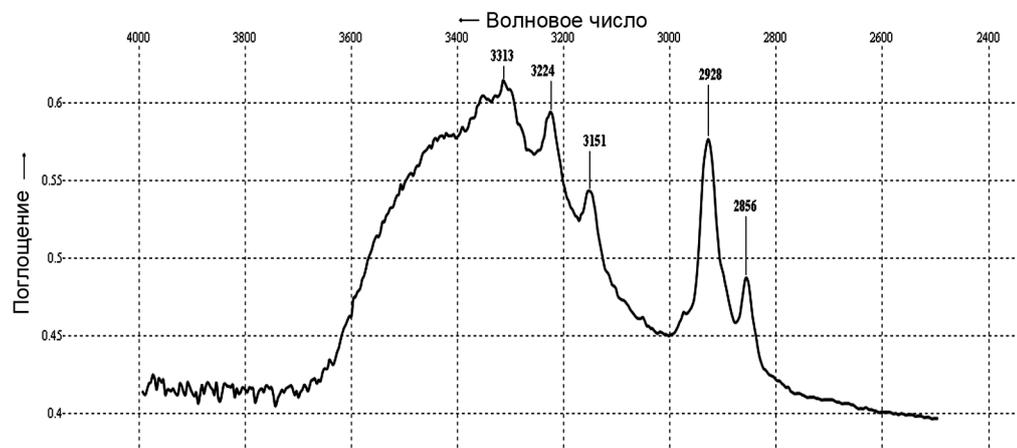


Рис. 5. ИК-спектр комплекса $[\text{H}(\epsilon\text{-CrI})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

В катионах комплексов также имеются слабые водородные связи (O...H...N) длиной более 3,2 Å и слабые водородные связи (O...H...S). Однако на ИК-спектрах комплексов в области 3500–3100 см⁻¹ наблюдается широкая «размытая» полоса высокой интенсивности, и выделить отдельные характеристические полосы не представляется возможным.

Заключение

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов соединений установлено, что в сильноокислых растворах (pH ≤ 3) органические катионы (содержащие различные органические молекулы) комплексов с (изотиоцианато)хроматными(III) анионами имеют аналогичное строение [HL₂]⁺ с протоном водорода, симметрично расположенным между нейтральными органическими молекулами вследствие образования водородной связи (O...H...O). Кроме того, в катионах комплексных соединений обнаружены слабые водородные связи (O...H...N) длиной более 3.2 Å и слабые водородные связи (O...H...S).

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований сотрудникам Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН А.В. Вировцу, Е.В. Пересыпкиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия псевдогалогенидов / под ред. А.М. Голуба, Х. Келера. – Киев: Вища школа, 1981. – 360 с.
2. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
3. Черкасова Т.Г. // ЖНХ. – 1992. – Т. 37. – № 1. – С. 131–136.
4. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // ЖНХ. – 1993. – Т. 38. – № 2. – С. 310–311.
5. Smekal Z., Brzezina F., Sindela Z., et al. // Trans. Met. Chem. – 2010. – V. 22. – No. 3. – P. 299.
6. Домонов Д.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2009. – 18 с.
7. Kay J., Moore J.W., Glick M.D. // Inorg. Chem. – 1972. – V. 11. – No. 11. – P. 2818.
8. Wrzeszcz G., Dobrzanska L., Wojtczac A., Grodzicki A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 2862.
9. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., Grodzicki A., Rozploch F. // Polish J. Chem. – 2000. – V. 74. – P. 1071.
10. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Патент РФ № 2301974. – 2007.
11. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г. // Патент РФ № 2443707. – 2012.
12. Черкасова Т.Г., Горюнова И.П. // ЖНХ. – 2004. – Т. 49. – № 1. – С. 26–28.
13. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. и др. // ЖНХ. – 2006. – Т. 51. – № 4. – С. 609–614.
14. Лобанов Н.И., Смирнова В.А. // ЖНХ. – 1967. – Т. 12. – № 2. – С. 473–475.
15. Корольков Д.В., Скоробогатов В.Ф. Основы теоретической химии. – М.: Академия, 2004. – 352 с.

*Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово, Россия Поступила в редакцию 05.08.14.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail:ctg.htnv@kuzstu.ru

Черкасова Татьяна Григорьевна, д.х.н., профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий;
Черкасова Елизавета Викторовна, к.х.н., доцент;
Исакова Ирина Валериевна, к.х.н., доцент;
Горюнова Ирина Петровна, к.х.н., доцент;
Тихомирова Анастасия Владимировна, ст. преподаватель;
Бобровникова Алена Александровна, ст. преподаватель;
Сырякин Владимир Иванович, д.т.н., профессор.

T.G. CHERKASOVA, E.V. CHERKASOVA, I.V. ISAKOVA, I.P. GORJUNOVA, A.V. TIHOMIROVA,
A.A. BOBROVNIKOVA, V.I. SURJAMKIN

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH OF THE STRUCTURE OF ANION DOUBLE COMPLEX SALTS

Methods of electronic microscopy, IR-spectroscopy, the X-ray diffraction analysis conducted research of a structure of double complex salts with cations – the protonated organic molecules. It is established that in strongly sour solutions the organic cations (containing various organic molecules) of complexes with (isotiocyanato)diaminechromates(III) anions have a similar structure $[HL_2]^+$ with the hydrogen proton symmetrized between neutral organic molecules owing to formation of hydrogen communication (O ... H ... O).

Keywords: X-ray diffraction analysis, IR spectrums, hydrogen bonds, double complex salts.

REFERENCES

1. Golub A.M., Keler X., eds. *Chimiya psevdogalogenidov*. Kiev, Visha shk. Publ., 1981, 360 p.
2. Kykyshkin Yu.N. *Chimiya koordinatsionnukh soedineniy*. Moscow, Vussh. shk. Publ., 1985, 455 p.
3. Cherkasova T.G. *ZHNCH*, 1992, vol. 37, no. 1. – S.131–136.
4. Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // *ZHNCH*. – 1993, vol. 38, no. 2., pp. 310–311.
5. Smekal Z., Brzezina F., Sindela Z., et al. *Trans. Met. Chem.*, 2010, vol. 22, no. 3, pp. 299.
6. Domonov D.P. Avtoreferat dis. ... kand. chim. nauk. Novosibirsk, 2009, 18 p.
7. Kay J., Moore J.W., Glick M.D. *Inorg. Chem.*, 1972, vol. 11, no. 11, pp. 2818.
8. Wrzeszcz G., Dobrzanska L., Wojtczac A., Grodzicki A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, p. 2862.
9. Dobrzanska L., Wrzeszcz G., Grodzicki A., Rozploch F. *Polish J. Chem.*, 2000, vol. 74, p. 1071.
10. Cherkasova E.V., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. Patent RF no. 2301974, 2007.
11. Cherkasova E.V., Cherkasova T.G. Patent RF no. 2443707, 2012.
12. Cherkasova T.G., Gorunova I.P. *ZHNCH*, 2004, vol. 49, no. 1, pp. 26–28.
13. Cherkasova E.V., Virivets A.V., Peresupkina E.V., et al. *ZHNCH*, 2006, vol. 51, no. 4, pp. 609–614.
14. Lobanov N.I., Smirnova V.A. *ZHNCH*, 1967, vol. 12, no. 2, pp. 473–475.
15. Korolykov D.V., Skorobogatov V.F. *Osnovy teoreticheskoy khimii*. Moscow, Akademiya, 2004, 352 p.