

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ (III) ПРОТОНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

К.В. Мезенцев, Т.Г. Черкасова

Синтезированы гекса(изотиоцианато)хроматы(III) протонированных комплексов азотсодержащих гетероциклов пиридинового ряда состава $(Kat)_3[Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, проведено их рентгеноструктурное исследование и изучены физико-химические свойства. Установлено, что координационные полиэдры атомов хрома представляют собой практически идеальные октаэдры, образующие слоистую структуру с переменной ориентацией октаэдров в одном слое. Протонированные молекулы пиридиновых оснований и молекулы воды объединяют анионные слои водородными связями в трёхмерную сетку. Соединения обладают обратимым термохромизмом и перспективны в качестве термочувствительных пигментов.

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения хрома(III) обладают способностью обратимо изменять окраску в определённом температурном интервале и благодаря этому перспективны в качестве термочувствительных материалов. Введение органических фрагментов в состав комплексов позволяет получать легко кристаллизующиеся, ярко окрашенные, продукты с благоприятными эксплуатационными и физическими свойствами: хорошей растворимостью в органических растворителях и полимерных смолах, низким значением плотности и малой твёрдостью).

Установление взаимного влияния атомов объёмных органических молекулярных ионов и неорганического хромофора – гекса(изотиоцианато)хромат(III)-иона является важным этапом в описании структурных превращений термохромных комплексов в твёрдой фазе и служит основой для молекулярного моделирования соединений с требуемыми свойствами.

В продолжение изучения свойств тиоцианатохроматов(III) нами синтезированы комплексы с органическими катионами: пиридиния $(PyH)^+$, 2-аминопиридиния $(APyH)^+$, гидро-бис(N-оксид пиридина) $[(PyO)_2H]^+$, и дигидро-трис(N-оксид пиридина) $[(PyO)_3H_2]^{2+}$, обратимо изменяющие окраску при нагревании. Строение и свойства комплексов изучены методами электронной и ИК-спектроскопии, масс-спектроскопического, дифференциально-термического (ДТА) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Соединения получены взаимодействием водных растворов

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

$K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ и органических оснований в растворе HCl с pH 3–5. Кристаллические продукты отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе.

Элементный анализ на содержание Cr выполнен спектрофотометрически в виде CrO_4^{2-} ; C и H определяли сжиганием навески в токе кислорода в виде CO_2 и H_2O , N – по Кьельдалю, S – гравиметрически в виде AgNCS.

Соединения представляют собой мелкокристаллические порошки сиреневого цвета, растворимые в этаноле, ацетоне, диметилформамиде. Образуют устойчивые лиофобные дисперсии в синтетических полимерах. Растворимость в воде при 25 °C составляет величины порядка ммоль/дм³.

ЭСП. Электронные спектры поглощения 10^{-3} М растворов комплексов в этаноле записаны на спектрофотометре СФ–2000 в области 190–1100 нм.

ИК-спектры соединений получены на спектрофотометре Specord 75 IR в области 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде прессованных таблеток с KBr.

Масс-спектры соединений зарегистрированы на масс-спектрометре MX–1310 с использованием системы прямого ввода проб СПВ–5. Условия регистрации спектров: остаточное давление 10^{-6} мм рт. ст., диапазон температур 40–280 °C, разрешение до 1000М.

ДТА. Дифференциально-термический анализ исследуемых соединений на воздухе и в атмосфере аргона выполнен на дериватографе Q–1500Д в условиях неизотермического нагрева. Условия записи дериватограмм: диапазон температур 20–800 °C, скорость нагрева печи – 2,5, 5 и 10 °C/мин.

РСА. Бледно-сиреневые монокристаллы комплексов $(Kat)_3[Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$ выделены

при медленной кристаллизации полученных соединений из водно-ацетоновых растворов при температуре 5 ± 1 °С. Основные кристаллографические данные, условия съёмки и параметры уточнения структуры комплексов приведены в таблице.

Экспериментальный материал получен на автоматических дифрактометрах Bruker P4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование в области $2\theta < 50^\circ$) и Syntex P2₁ (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование в области $2\theta < 50^\circ$). Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS-97. Уточнение параметров структуры проведено методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по программе SHELXL-97.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условием образования протонированных комплексов в системах, содержащих гетероциклические амины, является протолиз, которых приводит к образованию объёмных органических катионов. Смещение ионных равновесий достигается подкислением растворов минеральными кислотами. Взаимодействие протонированных форм с близким по размеру комплексным анионом в водно-органических средах приводит к формированию кристаллических комплексов переменного состава. Быстрое осаждение комплексов происходит вследствие малой энергии сольватации и ограничивает кинетические возможности их распада.

Таблица

Основные кристаллографические данные, условия съёмки и параметры уточнения структуры комплексов $(\text{Kat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Параметр	$(\text{APyH})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[(\text{PyO})_2\text{H}]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	$[(\text{PyO})_2\text{H}][(\text{PyO})_3\text{H}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$
М	703,87	974,10	879,00
Температура, К	293(2)	296(2)	298(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	C 2/c	P –1	P 21/n
Параметры элементарной ячейки:			
a, Å	19,205	11,559	14,910
b, Å	9,608	12,644	13,265
c, Å	17,745	16,110	21,479
α , град	90	90,02	90
β , град	101,35	95,15	104,86
γ , град	90	98,23	90
Z	4	2	4
V, Å ³	3210,1	2320,7	4106,1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,456	1,394	1,422
F(000)	1444	1002	1804
Размер кристалла, мм	1,20×0,20×0,18	0,25×0,20×0,08	0,60×0,50×0,06
Число собранных отражений с F>0	2827	8710	7134
Число отражений с F>4 σ (F)	1765	3230	4474
Число уточняемых параметров	241	558	241
R-фактор	R1=0,0504	R1=0,0662	R1=0,0580
(отражения с F>4 σ (F))	wR2=0,1187	wR2=0,1954	wR2=0,1627
S	1,009	0,835	1,007

В системах $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} -$ органический амин (Py, APy, PyO) выделены комплексы составов $(\text{PyH})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{APyH})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $[(\text{PyO})_2\text{H}]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (III) и $[(\text{PyO})_2\text{H}][(\text{PyO})_3\text{H}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (IV), содержащие протонированные по гетероциклическому азоту катионы пиридиния $(\text{PyH})^+$, 2-

аминопиридиния $(\text{APyH})^+$, димерные $[(\text{PyO})_2\text{H}]^+$ и трёхмерные $[(\text{PyO})_3\text{H}_2]^{2+}$ катионные ассоциаты N-оксида пиридина.

Как известно, Py и его PyO являются протофильными основаниями, их ассоциаты и гидраты легко разрушаются при добавлении веществ, являющихся донорами прото-

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСА-
(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) ПРОТОНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

нов. Растворение PuO в воде сопровождается разрушением цепочечной структуры и образованием структуры, включающей водородные связи. Частичный отрицательный заряд в изолированной молекуле PuO в большей степени локализован на атоме кислорода, обеспечивая основную функцию этого вещества. Подкисление раствора соляной кислотой способствует делокализации заряда и смещению протолитического равновесия в направлении образования ассоциатов $[\text{PuO} \dots \text{H} \dots \text{OPu}]^+$ и $[\text{PuO} \dots \text{H} \dots \text{OPu} \dots \text{H} \dots \text{OPu}]^{2+}$. Вероятно, в растворах присутствуют ассоциаты с большим зарядом и молярной массой. Лимитирующими факторами формирования той или иной структуры, по-видимому, являются: скорость осаждения комплексов, соотношение $\text{PuO} : [\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, pH и температура раствора.

В ИК-спектрах полученных соединений имеются полосы валентных $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ (2060 и 840 см^{-1}) и деформационных $\delta(\text{NCS})$ (465 см^{-1}) колебаний NCS -лиганда, которые позволяют отнести полученные соединения к изотиоцианатным. Среди полос ИК-спектров, характеризующих колебания органических молекул, имеются интенсивные полосы валентных колебаний $\nu(\text{CC})$ (1590 и 1550 см^{-1}) и $\nu(\text{CN})$ (1520 и 1450 см^{-1}), характерные для ароматических структур, содержащих пиридиновый цикл. Повышение частот валентных колебаний фрагмента CN на $25\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ вызвано протонированием гетероциклических молекул по атому азота. NH -фрагменты в структурах катионов проявляются в спектрах соединений слабыми полосами валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ около 3080 см^{-1} , причём в APu протолизу подвергается только пиридиновый атом азота. В области $3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ в спектрах отмечено сильное поглощение первичной аминогруппы (две полосы $\nu(\text{NH})_{\text{as}}$ и $\nu(\text{NH})_{\text{s}}$), которое в солях первичных аминов наблюдается в области меньших волновых чисел ($3000\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$). Среди других полос отмечены: $\nu(\text{CNH}_2)_{\text{as}}$ ($1320\text{--}1260 \text{ см}^{-1}$), $\nu(\text{CH})$ (975 и 750 см^{-1}), $\nu(\text{NO})$ ($1320\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$). В спектрах комплексов присутствует широкая полоса валентных колебаний молекул кристалли-зационной воды $\nu(\text{OH})$ ($3600\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$). Характер и интенсивность полос в ИК-спектрах соединений не меняются в результате нагревания до 100°C и последующего охлаждения.

Растворы $(\text{Kat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ в этаноле окрашены в фиолетовый цвет. ЭСП растворов характеризуются двумя широкими полосами

поглощения около 565 и 420 нм , которые относятся к d-d-электронным переходам из основного состояния $^4\text{A}_{2g}$ в возбуждённые $^4\text{T}_{2g}$ и $^4\text{T}_{1g}(\text{F})$. Из трёх разрешённых по спину переходов в спектрах наблюдаются только два: $^4\text{T}_{2g} \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$ и $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$. Третий переход $^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$ лежит за пределами спектральной области, охватываемой прибором. Общий вид ЭСП растворов аналогичен спектру раствора $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Термическое поведение соединений определяется их составом. Установлено, что начальными стадиями термолиза соединений являются дегидратация и деструкция катионных частей. В условиях высокого вакуума процессы дегидратации комплексов состава $(\text{Kat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ протекают с высокой скоростью уже при комнатной температуре. В масс-спектрах, записанных при температуре 40°C , интенсивность пиков иона H_2O^+ (18M) низка настолько, что сопоставима с содержанием этого иона в следовых количествах. Дегидратированные комплексы стабильны до температуры $90\text{--}100^\circ\text{C}$. При этой температуре соединения находятся в расплавленном состоянии и процесс деструкции начинается с удаления из расплава наиболее летучих органических компонентов.

Интенсивность ионного тока ионов $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ (79M), $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2^+$ (94M) и $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}^+$ (95M) увеличивается с ростом температуры и достигает максимума при температуре $140\text{--}160^\circ\text{C}$. Органические ионы, существующие в твёрдом состоянии в виде протонированных частиц теряют протон при переходе в газовую фазу, катионные ассоциаты при этом распадаются.

Выше 180°C в масс-спектрах преобладают ионы CS_2^+ (76 M), S_2^+ (64 M) и S^+ (32 M). При более высокой температуре происходит разложение изомеризованных продуктов: в газовой фазе регистрируются преимущественно молекулы CS_2 , $\text{S}(\text{CN})_2$ и ионы CH_3NCS^+ (73 M), $(\text{CH}_3)_2\text{S}_n^+$. Твёрдые продукты, образующиеся при разложении комплексов на воздухе, представляют собой смесь оксида хрома (III) с продуктами осмоления [9].

Молекулярные структуры соединений ионного типа, слоистые. Они состоят из комплексных анионов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, расположенных слоями, протонированных гетероциклов и молекул кристаллизационной воды. Строение комплекса (IV) показано на рисунке 1.

Атомы Cr лежат в центрах симметрии. Органические катионы заполняют свободные полости в ячейках и объединены с анионами и молекулами воды слабыми водородными связями.

Координационный полиэдр атома Cr в анионе $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ – практически идеальный октаэдр. Средние длины связей Cr–N, N–C и C–S равны 1,991 Å, 1,152 Å и 1,621 Å соответственно, а средние значения углов CrNC и NCS составляют 171° и 179°. Эти значения согласуются с данными [11–14] для октаэдрических изотиоцианатных комплексов хрома(III). Наиболее вероятной резонансной структурой NCS-группы следует считать $^+\text{N}=\text{C}-\text{S}^-$. В исследуемых комплексах изотиоцианатные группы практически плоские. Отклонения углов CrNC от 180°, вероятно, происходят из-за стерических препятствий.

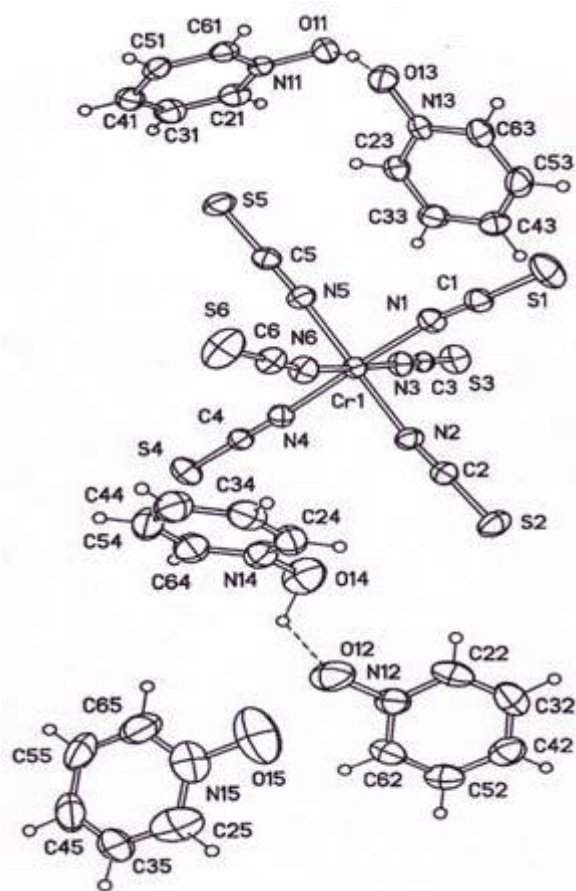


Рисунок 1. Молекулярная структура комплекса $[(\text{PyO})_2\text{H}][(\text{PyO})_3\text{H}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

В ячейках $(\text{Kat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ориентация октаэдров в пределах одного слоя меняется с поворотом на 180°, а в параллельных слоях сохраняется. Упаковка структурных единиц показана на рисунках 2 и 3.

Переменная ориентация октаэдрических комплексных анионов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ приводит к увеличению периода повторяемости кристалла вдоль осей симметрии. Подобное явление довольно часто встречается у кристаллов со слоистыми решётками, в резуль-

тате чего в них наблюдаются различные типы двойникования [15]. В слоистых структурах существует несколько энергетически мало отличающихся способов распределения структурных частиц в пределах одного слоя или взаимного расположения слоёв. Поэтому при образовании слоистых структур возможны некоторые нарушения правильности решётки, которые обуславливают особые физические свойства этих кристаллических материалов, в частности, термохромизм [16].

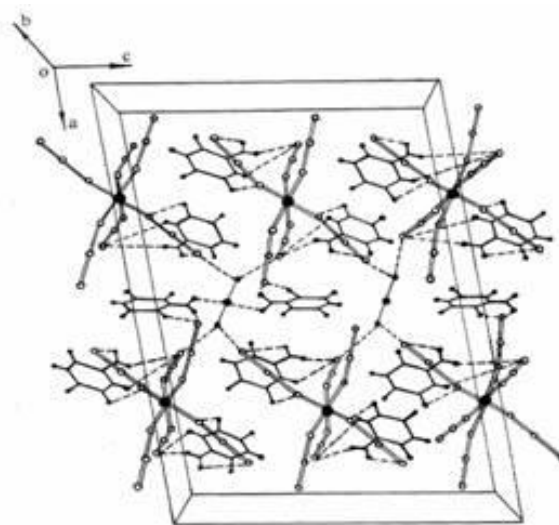


Рисунок 2. Упаковка структурных единиц в кристаллах комплекса $(\text{APyH})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

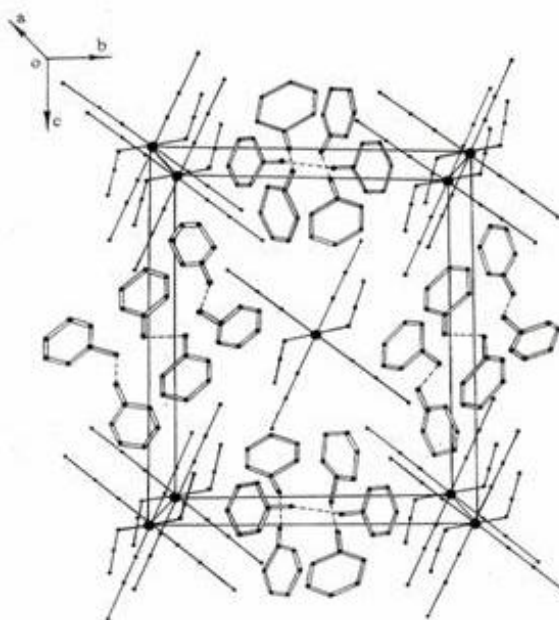


Рисунок 3. Упаковка структурных единиц в кристаллах комплекса $[(\text{PyO})_2\text{H}]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Катионы электростатически притягиваются к анионам $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и располагаются

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСА-(ИЗОТИОЦИАНО)ХРОМАТОВ(III) ПРОТОНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

таким образом, что каждый неорганический анион окружён шестью органическими катионами, обеспечивая более плотную упаковку структурных единиц в кристаллах. Атомы S в $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ расположены в вершинах октаэдров и образуют слабые Н-связи с донорными и акцепторными центрами органических катионов, фиксируя положение катионов в анионной сетке. В целом, величины длин связей и валентных углов в катионах мало отличаются от таковых в свободных молекулах: средние длины связей С–С и С–N в ароматическом кольце составляют 1,353 Å и 1,337 Å соответственно. Протонирование по гетероциклическому азоту частично выводит его р-электроны из сопряжения с π-электронной системой кольца, увеличивая валентный угол CNC до 124°. При этом катионы сохраняют плоское строение, характерное для ароматических структур.

Молекулы кристаллизационной воды расположены таким образом, что реализуют 2 варианта Н-связывания: О–Н...S (H_2O – акцептор) и N–Н...О (H_2O – донор). Благодаря кристаллизационной воде формируется жёсткая структура, в которой отдельные слои анионов «сшиваются» через катионы в трёхмерную сетку.

Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей и контактов в катионах $[(\text{PyO})_2\text{H}]^+$ и $[(\text{PyO})_3\text{H}_2]^{2+}$ составляют от 2,32 до 2,82 Å, углы ОНО равны 162–168°. При образовании катионных ассоциатов связи N–О заметно удлиняются (до 1,39 Å) по сравнению со свободным PyO (1,27 Å), порядок (-связей) уменьшается. Положительный заряд протона оказывается делокализован в системе $[(\text{N}=\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}=\text{N})^+]$, а благодаря сопряжению с (-электронными системами двух гетероциклических колец такая структура приобретает особую устойчивость.

Сопоставление параметров структур изученных комплексов позволяет выявить определённые характерные особенности. Молекулы кислородсодержащих электроно-

донорных веществ легче подвергаются протолиту в водных растворах, чем азотсодержащие, причём координационное число иона водорода как комплексообразователя в случае кислородсодержащих лигандов равно двум, а азотсодержащих – единице. Структурным мотивом гомосопряжённых протонированных комплексов является линейное или слегка искажённое расположение атомов ОНО. Учитывая универсальный характер ионно-молекулярного взаимодействия, можно ожидать описания большого количества комплексов с внешнесферными органическими азот- и кислородсодержащими катионами. Их изучение представляет несомненный интерес, так как позволяет раскрыть особенности соединений как лигандов, оценить их кислотно-основные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование термических превращений комплексов методами электронной и ИК-спектроскопии, масс-спектроскопического и дифференциально-термического анализом позволило установить взаимосвязь состава, структуры и свойств соединений в зависимости от природы фрагментов, изучить кинетику разложения и определить состав газовой фазы и твёрдых продуктов термолитиза.

Физические свойства соединений обуславливают перспективу их применения в качестве термочувствительных пигментов для синтетических тонкоплёночных лакокрасочных материалов и пигментированных полимерных композиций.

Анализ кристаллических структур однотипных соединений позволяет объяснить процессы, происходящие с ними при нагревании, что, в свою очередь, ведёт к пониманию механизма обратимого термоперехода окраски, которому подвергаются синтезированные комплексы.