

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

К.В. Мезенцев, Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина

Получены и исследованы физико-химическими методами изотиоцианатохроматы (III) комплексов элементов с азот- и серусодержащими органическими лигандами, проявляющие обратимые термочувствительные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Термочувствительные пигменты служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима в различных технологических процессах [1, 2]. Одним из типов термоиндикаторов являются обратимые термохимические индикаторы, у которых изменение цвета основано на изменении кристаллической структуры. Эти пигменты в большинстве своем изготовлены на основе координационных соединений [3].

Цель настоящей работы заключалась в получении и изучении свойств термочувствительных биметаллических комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза использованы $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, полученный по методике [4], $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), ДМСО, ДМФА, ϵ -капролактан ($\epsilon-C_6H_{11}NO$) и 2-аминопиридин ($C_5H_6N_2$). Комплексы составов $(C_6H_7N_2)_3[Cr(NCS)_6] \cdot H_2O$ (1) и $(\epsilon-C_6H_{12}NO)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 3(\epsilon-C_6H_{11}NO)$ (2) получены при взаимодействии водных растворов гекса(изотиоцианато)хромата (III) калия и органического вещества при $pH < 3$. Соединения составов $[LnL_8][Cr(NCS)_6]$, где $L = ДМСО$ (3), ДМФА (4), $\epsilon-C_6H_{11}NO$ (5) синтезированы смешиванием водных растворов солей лантаноидов и $K_3[Cr(NCS)_6]$ с последующим добавлением раствора органического лиганда (мольное соотношение компонентов 1:1:8). Вещества 1-5 представляют собой бледно-сиреневые устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки, состав которых установлен химическим анализом на компоненты. Вещества исследованы методами ИК спектроскопического (ИК-Фурье спектрометр System 2000 фирмы Perkin-Elmer, $4000-400\text{ см}^{-1}$, матрица KBr) и термогравиметрического (синхронный термоанализатор NETZSCH 409 PG/PC Luxx^R, программируемый неизотермический нагрев, скорость 5 град/мин, эталон

$\alpha-Al_2O_3$, 25-500 °C) анализов. Состав твердых продуктов термолитиза установлен методом РФА (дифрактометр ДРОН-УМ1, CoK_{α} – излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Положение основных полос поглощения роданидной группы ($\nu(CN) = 2085-2090\text{ см}^{-1}$, $\nu(CS) = 824-827\text{ см}^{-1}$, $\delta(NCS) = 480-482\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о том, что комплексы 1-5 являются изотиоцианатными [5]. Соединения ионного типа, состоят из комплексных катионов $[LH]^+$ (1, 2) или $[LnL_8]^{3+}$ (3-5) и анионов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, связанных между собой ионными и водородными связями. Вещества 1-4 кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. P1 [6-8], комплексы 5 кристаллизуются в разных структурных типах: триклинная сингония (пр. гр. P1), моноклинная сингония (пр. гр. C2/c), тетрагональная сингония (пр. гр. I4/m) [9, 10], хотя соединения разных лантаноидов имеют одинаковый химический состав.

При нагревании образцов в начале происходит разрушение катионных частей комплексов. Наименее устойчивыми к температурному воздействию являются соединения 1 и 2, которые плавятся, а затем разлагаются при температурах ниже 100 °C. Комплексы 3 и 4 не плавятся, устойчивы на воздухе до 200 °C, соединения 5 – до 230-300 °C. Анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ разлагается в интервале температур 300-400 °C. Согласно данным РФА, продуктом разложения комплексов 1 и 2 при 1000 °C является оксид хрома (III), при термолитизе соединений 3-5 образуются смеси Cr_2O_3 и Ln_2O_3 [11]. Все полученные комплексы обладают термохромизмом и обратимо меняют окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую [12-15]. Для вещества 1 такой переход окраски наблюдается при 80 °C, для комплекса 2 – при 85 °C, соединения 3 и 4 обратимо изменяют окраску в интервале температур 150-180 °C, комплексы 5 – в интервале 200-210 °C. Обратимое изменение окраски объясняется, по нашему мнению, структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к раз-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

порядоченности органических лигандов. Наличие сольватных молекул воды и ϵ -капролактама в комплексах 1 и 2 снижает активационный барьер перехода в высоко-температурную фазу и изменение окраски происходит при более низкой температуре, чем в комплексах 3-5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Яркая окраска термоперехода, устойчивость на воздухе и термическая стабильность в условиях эксплуатации позволяют рекомендовать полученные комплексы в качестве термохимических индикаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамович Б.Г. Термоиндикаторы и их применение. – М.: Энергия, 1972. – 224 с.
2. Абрамович Б.Г., Картавцев В.Ф. Цветовые индикаторы температуры. – М.: Энергия, 1978. – 216 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. – Л.: Химия, 1991. – 112 с.
4. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. Т. 5. – М.: Мир, 1985. С. 1617-1621.
5. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В. Скопенко. – Киев: Вища шк., 1981. – 360 с.
6. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Синтез и кристаллическая структура моногидрата гексаизо-тиоцианатохромата (III) 2-амино-пиридиния // Журн. неорган. химии. 2002. – Т. 47. № 2. – С. 271-277.
7. Черкасова Т.Г. Кристаллическая структура гекса(изоцианато)хромата(III) окта(диметилсульфоксид)лантана (III) // Журн. неорган. химии. 1994. – Т. 39. № 8. – С. 2316-2319.
8. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. и др. Синтез и кристаллическая структура трис(ϵ -капролактама)гекса(изоцианато)хромата(III) три(капролактама)сольвата // Журн. неорган. химии. 2006. – Т. 51. № 4. – С. 609-614.
9. Cherkasova E.V, Virovets F.V, Peresyapkina T.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2006 – Vol. 9. p. 4-6.
10. Cherkasova E.V, Peresyapkina T.V. Virovets F.V, et al. // Acta Crystallogr. 2007. Ser. C63. P. m195 – m198.
11. Пакет прикладных программ для РФА. Версия ICPDS. Программа Ident. 1997. М. 1. 30.
12. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Кузнецова О.А. и др. Обратимые термохромные материалы // Патент РФ № 2097714. 1997.
13. Мезенцев К.В., Черкасова Т.Г. Обратимый хромовый термоиндикатор // Патент РФ № 2167081. 2002.
14. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. Обратимый хромсодержащий термоиндикатор // Патент РФ № 2290648. 2005.
15. Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Татарина Э.С. Обратимые биметаллические термоиндикаторы // Патент РФ № 2031974. 2007.

ХИМИЯ НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА. КОНДЕНСАЦИЯ 4-НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА С ГЛИОКСАЛЕМ

С.Г. Ильясов, В.С. Глухачева

Исследована реакция конденсации 4-нитросемикарбазида с глиоксалем. Синтезированы бис(нитросемикарбазон) глиоксаля и его соли. Исследованы физические и взрывчатые свойства полученных соединений.

4-Нитросемикарбазид - вещество, полученное относительно недавно [1], вызывает интерес у синтетиков как химически реакционное соединение, содержащее в своей структуре несколько различных по своей природе функциональных групп при одном атоме углерода в плане получения новых материалов.

Ранее нами сообщалось о взаимодействии

4-нитросемикарбазида с аминами с получением производных семикарбазида [2].

Целью нашей работы является исследование реакции конденсации 4-нитросемикарбазида и его солей с глиоксалем.

Потенциальными центрами атаки активной молекулой глиоксаля рассматриваются три атома азота 4-нитросемикарбазида: