

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II) И Pt(II) В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ

Из результатов эксперимента, видно, что наиболее целесообразно в процессе химической сенсibilизации использовать комплексные ионы палладия с лигандами SCN^- . При этом раствор комплексного иона необходимо вводить с концентрацией фонового электролита KCl не менее 1 М.

Соединение с лигандами SCN^- при изменении концентрации фонового электролита снижает чувствительность МК по причине увеличения уровня минимальной оптической плотности. При этом некоторое увеличение чувствительности, возможно, вызвано увеличением количества SCN^- , вводимого в реакционную емкость, являющимся, как известно сенсibilизатором МК. В связи с этим были проведены эксперименты с введением в исследуемую эмульсию в процессе сенсibilизации эквивалентного количества SCN^- ионов. Результаты приведены в таблице 2 в виде оптимальных сенситометрических характеристик. Сопоставляя сенситометрические характеристики образцов можно говорить о выраженных сенсibilизирующих свойствах комплексных ионов палладия с лигандами SCN^- . Таким образом, в процессе работы установлено, что процессу сенсibilизации препятствует процесс вторичной диссоциации $[PdX_4]^{2-}$, приводящий к снижению заряда комплексного иона. Уменьшить вторичную диссоциацию комплексных ионов можно путем добавления в раствор электролита, содержащего ионы лиганда. Показано, что наиболее целесообразно в процессе химической сенсibilизации использовать комплексное соединение $K_2[PdCl_4]$. При этом его

необходимо вводить с концентрацией фонового электролита KCl не менее 1 М.

Таблица 2
Сенситометрические характеристики образцов содержащих МК AgBr сенсibilизированные $K_2[Pd(SCN_4)]$ с различной концентрацией фонового электролита и эквивалентным количеством $KSCN$

Добавки химической сенсibilизации		Сенситометрические характеристики			
$K_2[Pd(SCN_4)]$, моль/моль Ag	$KSCN$, моль/моль Ag	$S_{0,2}$	$S_{0,85}$	D_{max}	D_0
—	—	2,8	11	3,5	0,04
10^{-5}	—	4	18	3,3	0,03
	$5 \cdot 10^{-6}$	4	17	3,7	0,03
	$5 \cdot 10^{-5}$	3	15	3,7	0,02
	$5 \cdot 10^{-4}$	4,5	20	3,9	0,03
—	$5 \cdot 10^{-6}$	2	10	3,5	0,02
	$5 \cdot 10^{-5}$	1,5	12	2	0,02
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,5	10	1,8	0,02

ЛИТЕРАТУРА

- Gahler S., Roewer G., Berndt E. Metallionen in photographischem Silberhalogenids systemen. — Journal of Information on Recording Materials, 1986, p. 427-431.
- Eachus R.S., Graves R.E., Olm M.T., Chem J. Phys. Rev., 69, 1978.
- Eachus R.S., Graves R.E., M.T. Olm, Phys. Status Solidi, 57, 1980.
- James T.H. In The Theory of the Photographic Process, 4th ed., T. H. James, ed., Macmillan, New York, 1977.
- Побелов И.В., Борзенко М.И., Цирлина Г.А., Петрий О.А. Восстановление ансамбля аквалоридных комплексов Pt(II). Анализ в рамках феноменологического подхода Электрохимия, Т. 37, № 3, 2001.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ(II), КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(II) С ОКСИМОМ 3-ФЕНИЛ-5,5-ПЕНТАМЕТИЛЕН-4-ИЗОКСАЗОЛОНА

Н.Н. Чурилова, А.В. Суховерская, Н.Г. Малюта

Методом рентгенофазового анализа подтверждена индивидуальность и доказана изо-структурность оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолонна и комплексов Ni(II), Co(II) с оксимом в качестве лиганда. Показано, что комплекс марганца(II) имеет структуру отличную от структуры исходного лиганда и комплексов никеля(II) и кобальта(II).

ВВЕДЕНИЕ

Моно- и α -диоксими нашли широкое применение в аналитической химии в качестве реагентов для определения микроконцентраций многих элементов. Альдоксими на

основе азотсодержащих гетероциклических соединений представляют интерес как органические реагенты в спектрофотометрии.

Важным направлением в координационной химии является получение и исследова-

ние координационных соединений на основе разнообразных органических реагентов, способных к комплексообразованию с ионами металлов. Это вызвано перспективой получения потенциальных биологически активных координационных соединений и катализаторов [1-3].

Цель работы – изучение зависимости состава комплексных соединений от природы солей металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный оксим 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон – (1) и комплексы Ni(II) – (2), Co(II) – (3) и Mn(II) – (4) получали согласно методике [4, 5]. Структура соединения (1) установлена методом рентгеноструктурного анализа, состав и свойства оксима (1) и комплексов (2-4) установлены методом ИК-спектроскопии, дифференциальным термическим, магнетохимическим и элементным анализами [4, 5].

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Межплоскостные расстояния для наиболее интенсивных сигналов в полученных соединениях представлены в таблице 1.

Межплоскостные расстояния в зависимости от угла θ взяты из [6]. Наиболее интенсивные пики наблюдаются в интервале 1,23-5,90 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение полученных данных рентгенофазового анализа исходного оксима (1) и комплексов (2-4) не выявило наличия примесей исходных солей металлов и оксима, что подтверждает образование новой кристаллической структуры. Исходный лиганд и комплексы (2) и (3) на его основе являются изоструктурными в то время как комплекс (4) имеет структуру отличную от структуры выше названных соединений. Наличие ионов металлов доказано методом измерения магнитной восприимчивости [5].

Накопление данных рентгеноструктурных исследований многочисленных кристаллических структур в литературе [7-9] привело к открытию довольно большой группы веществ, у которых величина межатомных расстояний определяется лишь наличием одного сорта частиц и совершенно не зависит от присутствующих в этой же структуре частиц других сортов. Такие рентгеноструктурные

данные свидетельствуют о том, что одни частицы формируют каркас кристаллической структуры, а другие располагаются в пустотах кристаллической решетки.

Данный подход упрощает описание многих кристаллических структур, сводя различие между самыми разнообразными структурами к двум-трем факторам: порядку чередования слоев и коэффициентам заполнения пустот. Изоструктурность можно объяснить и с точки зрения теории плотнейших упаковок [7].

В нашем случае каркас кристаллической структуры комплексных соединений определяет лиганд, а комплексообразователи располагаются в пустотах кристаллической решетки лиганда. Кроме оксима, лигандами являются OH и хлорид-ион, которые не влияют на кристаллическую структуру, но могут приводить к стабилизации структуры, поэтому полученные соединения менее растворимы, чем исходный лиганд.

Так, в комплексном соединении никеля(II) присутствует помимо оксима (1) еще один лиганд – OH, а в комплексах кобальта(II) и марганца(II) лиганды: оксим (1), OH и хлорид-ион. Синтез комплекса (2) проводили с нитратом никеля(II), а комплексов (3-4) с хлоридом кобальта(II) и марганца(II) соответственно.

Эксперимент показал, что природа аниона исходной соли металла влияет на состав комплекса. В пустоты кристаллической решетки оксима (1), наряду с комплексообразователем, свободно входят ионы Cl и OH, а анион NO_3^- имеет больший объем и не помещается в пустоты кристаллической структуры оксима, поэтому в комплексе никеля, неорганическая частица имеет состав: NiOH^+ и, следовательно, для получения электронейтрального состава оксим диссоциирует, а особенностью этого комплекса является образование кристаллической решетки оксима с отрицательным зарядом.

В комплексах кобальта и марганца кристаллическая решетка оксима остается электронейтральной, так как лигандами кобальта(II) и марганца(II) являются один OH-ион и один хлорид-ион, следовательно, оксим не диссоциирует. Исходя из химического анализа состав комплексов:

$$[\text{Ni}(\text{OH})(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOC}=\text{NO})] \text{ и } [\text{M}(\text{OH})(\text{Cl})(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOC}=\text{NOH})],$$

где M – Co^{2+} , Mn^{2+} .

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ(II), КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(II) С ОКСИМОМ
3-ФЕНИЛ-5,5-ПЕНТАМЕТИЛЕН-4-ИЗОКСАЗОЛОНА

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (d, Å) и относительные интенсивности (I/I₀, %) в оксиде(1) и комплексах (2-4)

C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂		C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ Ni		C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ Co		C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ Mn	
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
5,91	100	5,87	100	5,85	100	2,60	100
2,26	3	2,82	5	4,00	10	2,27	8
1,98	16	2,62	37	3,50	3	2,21	41
1,90	5	2,25	21	2,61	15	1,97	62
1,67	5	1,99	16	2,37	16	1,88	30
1,22	17	1,89	9	2,23	9	1,66	20
		1,77	9	1,98	12	1,44	48
		1,67	10	1,89	5	1,31	59
		1,45	7	1,77	4	1,22	46
		1,41	10	1,66	5	0,99	20
		1,26	7	1,44	4	0,90	19
		1,23	15	1,25	10	0,89	25
		0,90	5	1,22	11		
				0,99	5		

Рентгенограмма комплекса марганца отличается от рентгенограмм оксида (1), комплексов (2) и (3). Результаты РФА показывают влияние радиуса иона комплексообразователя на структуру кристаллической решетки. Линии на рентгенограмме в комплексе марганца располагаются в той же области (3.0 – 0.8 Å), что свидетельствует о сохранении сингонии кристаллической решетки оксида (ромбическая) в комплексе, но изменении типа кристаллической решетки комплексного соединения по отношению к исходному оксиду (1). Ион Mn²⁺ имеет сравнительно больший радиус (0,91), чем ионы Co²⁺ и Ni²⁺ (0,78 и 0,74 соответственно [7]), поэтому, вероятнее всего, при комплексообразовании с оксидом (1), ион Mn²⁺, внедряясь в кристаллическую решетку лиганда, может незначительно изменять пространственное положение фрагментов оксида внутри кристаллической решетки [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа доказана индивидуальность и изоструктурность оксида (1) и комплексов (2-4) с оксидом в качестве лиганда.

Таким образом, каркас кристаллической структуры полученных комплексных соединений Ni(II), Co(II), Mn(II) определяет лиганд – оксим 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазолон, а комплексообразователи и лиганды – гидроксид-ион и хлорид-ион рас-

полагаются в пустотах кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пешкова В.М. Оксимы / В.М. Пешкова. В.М. Савостина, Е.К. Иванова. – М.: Наука, 1977, С. 240
2. Багдасаров К.Н., Черновъянц М.С., Черноиванова Т.М., Цупак Е.Б. Экстракционно-фотометрическое определение меди и кобальта с производными оксимов бензимидазола // Зав. лаб. – 1976. – Т. 42, – № 2. – С. 143-144.
3. Ларионов С.В., Мячина Л.И. и др. Синтез и структура оптически активных соединений [Ni(HL¹)]NO₃ и [Ni(HL²)]NO₃·H₂O, содержащих лиганды – анионы диаминодиоксимов H₂L¹, H₂L² – производных α-пиненаи (+)-3-карена. // Координ. химия. – 2004. – Т. 30. – № 12. – С. 888-896.
4. Суховерская А.В., Черкасова Т.Г., Малюта Н.Г., Чурилова Н.Н. Синтез и кристаллическая структура 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов. // Журнал естественных и технических наук. – 2005. – № 12. – С. 48-53
5. Черкасова Т.Г., Суховерская А.В., Чурилова Н.Н., Малюта Н.Г. Получение и исследование комплексных соединений никеля(II) и кобальта(II) с оксидом 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазола. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 12. – С. 43-44.
6. Шишаков Н.А. Основные понятия структурного анализа. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – С. 366.
7. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука. 1971. – С. 400.
8. Костов И. Кристаллография – М.: Мир, 1965. – С. 528.
9. Лейтвейн Фр., Замер-Кулачевски Ш. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1968. – С. 380.