

СТРОЕНИЕ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНАТОДИАММИНХРОМАТОВ(III) ДИАКВАТЕТРАДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДМАРГАНЦА(II) И ИНДИЯ(III)

Т.В. Уткина, И.П. Горюнова

Синтезирован комплекс $[Mn(DMSO)_4(H_2O)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 6DMSO \cdot 2H_2O$ (I) и исследован методами ИК спектроскопии, PCA. Проведен сравнительный анализ структуры полученного комплекса со структурой ранее исследованного соединения – $[In(DMSO)_4(H_2O)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3$ (II).

Тетраизоотиоцианатодиадминхромат(III) аммония (соль Рейнеке) применяется для определения количественного содержания различных металлов и органических соединений [1,2]. Согласно Кембриджской базе структурных данных кристаллографические сведения о соединениях, содержащих тетраизоотиоцианатодиадминхромат (III) – ион, ограничены [3].

Впервые получен и исследован методами ИК спектроскопии и PCA тетраизоотиоцианатодиадминхромат (III) комплекса марганца (II) с диметилсульфоксидом (ДМСО) (I).

Монокристалл комплекса I для PCA был получен из водных растворов соединений $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$ и ДМСО. Состав тетраизоотиоцианатодиадминхромата (III) комплекса марганца (II) с ДМСО согласно PCA – $[Mn(DMSO)_4(H_2O)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 6DMSO \cdot 2H_2O$.

ИК спектры соединения регистрировали на Фурье – спектрометре System-2000 фирмы «Perkin-Elmer» в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$.

В ИК – спектре комплекса I присутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний N-координированного NCS-иона: $\nu(CN)=2085$, $\nu(CS)=850$, $\delta(NCS)=491\text{ см}^{-1}$. Полоса валентных колебаний молекул ДМСО $\nu(SO)$ смещена в область 1003 см^{-1} , что указывает на связь лиганда с комплексообразователем через атом кислорода. В соединении I обнаружены полосы поглощения, характерные для молекул воды – $\nu(OH)$ при частоте $3550-3200\text{ см}^{-1}$. Полученные ИК спектроскопические данные для соединения I согласуются с результатами PCA.

Рентгеноструктурные измерения проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с излучения молибденового анода и графитового монохроматора. Структуру расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX - 97.

Проведен сравнительный анализ структуры полученного комплекса I со структурой ранее исследованного соединения – тетраизоотиоцианатодиадминхромата (III) диакватетрадиметилсульфоксидиндия (III) – (II). Синтез комплекса описан в [4].

При сравнении структур комплексов было установлено следующее:

1) кристаллы обоих комплексов кристаллизуются в триклинной сингонии. Для комплекса I: $a = 11.7784(3)$, $b = 12.1760(3)$, $c = 13.1922(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 85.5420(10)^\circ$, $\beta = 87.9000(10)^\circ$, $\gamma = 70.3680(10)^\circ$, $V = 1776.46(7)\text{ \AA}^3$, пр.гр. P $\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{в.ч.}} = 1.444\text{ г/см}^3$. Для комплекса II: $a = 8.172(3)$, $b = 14.549(5)$, $c = 14.748(5)\text{ \AA}$, $\alpha = 116.68(3)^\circ$, $\beta = 103.16(3)^\circ$, $\gamma = 97.25(4)^\circ$, $V = 1472.2(9)\text{ \AA}^3$, пр.гр. P1, $Z = 1$, $\rho_{\text{в.ч.}} = 1.600\text{ г/см}^3$. Строение и нумерация атомов в соединениях I и II представлены на рис. 1 и 2.

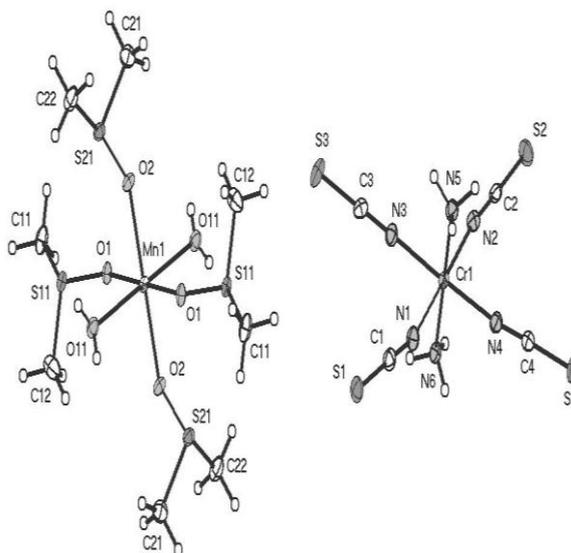


Рисунок 1. Строение и нумерация атомов в соединении $[Mn(DMSO)_4(H_2O)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 6DMSO \cdot 2H_2O$

2) Структуры соединений построены из комплексных катионов $[Me(DMSO)_4(H_2O)_2]^{n+}$ и анионов $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$. Координационное

соединение I стабилизируется водородными связями между сольватными молекулами и ионами комплексного соединения. Катион $[Mn(DMCO)_4(H_2O)_2]^{2+}$ связан водородными связями: протоны молекул воды с двумя сольватными молекулами ДМСО и двумя сольватными молекулами воды; атомы кислорода молекул ДМСО - с двумя анионами $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$.

В свою очередь, анион $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ реализует в структуре водородные связи: протоны NH_3 -групп с четырьмя сольватными молекулами ДМСО, с одной сольватной молекулой воды и одним катионом, который связывается атомом серы одной из изотиоцианатных групп.

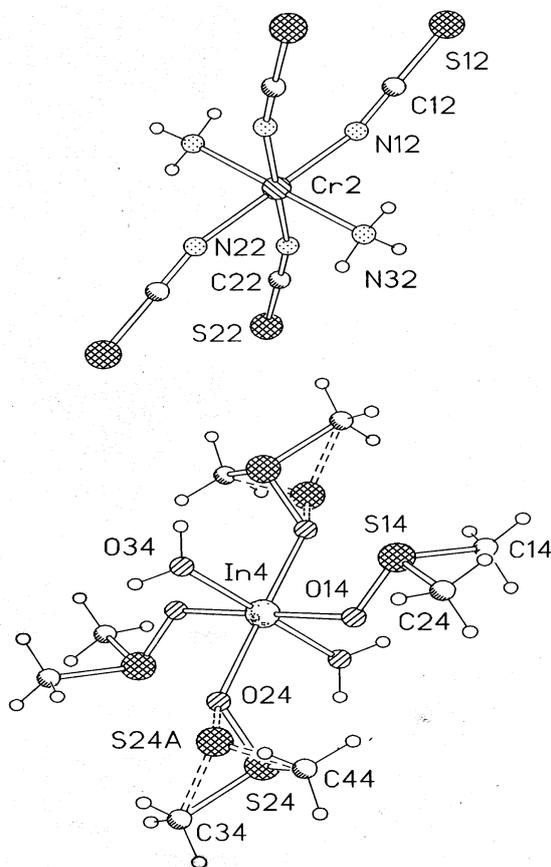


Рисунок 2. Строение и нумерация атомов в соединении $[In(DMCO)_4(H_2O)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3$

3) В соединениях I и II центральные атомы марганца, индия и хрома имеют искаженное октаэдрическое окружение. Валентные углы при атомах хрома отклоняются от 90° в пределах $\pm 0.95^\circ$ (в соединении I), $\pm 3.40^\circ$ (в соединении II).

4) В обоих комплексах атомы хрома окружены атомами азота изотиоцианатных групп в экваториальной плоскости и атомами аминогрупп в аксиальной плоскости. С уве-

личением экваториального расстояния Cr–N наблюдается уменьшение аксиального расстояния Cr–N и сокращения длин связей NCS групп комплексных соединений (таблица 1).

Таблица 1

Диапазон значений длин связей и валентных углов в тетраизотиоцианатодиамихромат (III) – ионе комплексных соединений (среднее значение)

		Комплекс	
		I	II
d, Å	Cr–N*	1.994–2.017 (2.005)	1.993–2.009 (2.001)
	Cr–N**	2.051–2.071 (2.061)	2.069 (2.069)
	N**–C	1.161–1.164 (1.163)	1.153–1.162 (1.158)
	C–S	1.621–1.634 (1.628)	1.621–1.631 (1.626)
ω, град	N**CrN*	89.05–90.95	86.6–93.4
	CrN**C	167.5–170.1	159.0–166.7 (162.9)
	N**CS	178.4–179.2 (178.7)	178.8–179.3 (179.1)

* - атом азота NCS группы; ** - атом азота NH_3 группы

Таблица 2

Диапазон значений длин связей и валентных углов в катионах комплексных соединениях (среднее значение)

		Комплекс	
		I	II
d, Å	S–O	1,525 – 1,523 (1,524)	1,532–1,541 (1,537)
	S–C	1,778 – 1,785 (1,781)	1,752–1,771 (1,760)
	Me–O*	2,178 (2,178)	2,179 (2,179)
	Me–O**	2,168 – 2,177 (2,174)	2,096–2,097 (2,097)
ω, град	MeO**S	119 – 127,9 (123,4)	124,6–129,8 (127,2)
	O*MeO**	89,14 – 90,86 (90,0)	(90,7)
	O**SC	104,25 – 5,56 (104,7)	100,8– 104,5 (102,7)
	CSC	97,57 – 99,29 (98,43)	98,9 –100,1 (99,5)

O* - атом кислорода молекулы H_2O , O** - атом кислорода молекулы ДМСО

Аналогичное изменение аксиальных и экваториальных расстояний Me–O наблюдается и в катионах комплексных соединений (таблица 2).

Удлинение одной связи при укорочении другой, или уменьшении одного валентного

СТРОЕНИЕ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНОДИАММИНХРОМАТОВ(III) ДИАКВАТЕТРАДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДМАРГАНЦА(II) И ИНДИЯ(III)

угла при увеличении другого часто являются компенсирующими друг друга эффектами [5].

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН А.В. Вировцу, Е.В. Пересыпкиной за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhargava S.K., Mathur P.K. Gravimetric estimation of silver as diamminesilver (I) tetraisothiocyanatodiamminochrome (III) // Curr. Sci. 1974. V.43, №13. P.408–409.
2. Pandey, Y.N., Mathur P.K. Isothiocyanatochromates of tetrakis (1.10 - phenanthroline) cerium (IV) // J. Indian. Chem. Soc. 1985.

- V.62, №2. P.153–154.
3. Sheldrick G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius. 1990-2004.
 4. Черкасова Т.Г., Горюнова И.П. Синтез и кристаллическая структура тетраизоцианатодиадминхромата (III) диакватетрадиметилсульфоксидиндия (III) // Журн. неорганической химии. 2003. Т.48, №4. С.611–615.
 5. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк. 1990. – 431 с.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА С ИЗОТИОЦИАНАТ-ИОНОМ И БИДЕНТАТНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Ю.А. Михайленко, О.В. Каткова

Получены и исследованы комплексы состава $[Co_2(LH)_3(L)_3][Co(NCS)_4](NCS)$ и $[Co(NCS)_2(Аму)_2]$, где LH = моноэтаноламин, Аму = амидопирин. Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа определена координация тиоцианатной группы.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия солей кобальта(II) с полифункциональными лигандами дает возможность получить моноядерные, полиядерные и хелатные соединения. Образующиеся продукты являются потенциально биологически активными.

Относительно способа координации амидопирин в литературе нет единого мнения. Изучение спектроскопических характеристик комплексов нитратов лантаноидов с амидопирином свидетельствует о бидентатности лиганда [1]. Однако, рентгеноструктурное исследование комплекса $[Cd(H_2O)(NO_3)_3(Аму)_2] \cdot CH_3CN$ [2] доказывает монодентатный характер амидопирин. При взаимодействии изотиоцианата кобальта(II) с моноэтаноламином (МЭА) [3] получен и структурно охарактеризован комплекс состава $[Co(LH)_3][Co(L)(LH)_2](SCN)_3$, где LH = МЭА. В кристалле комплексные ионы образуют димерные ассоциаты, которые связаны между собой тремя короткими водородными связями. Выяснено, что изотиоцианатная группа

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

вовлечена в образование водородной связи. В [4] получен $[Ni(en)_3][Zn(NCS)_4] \cdot CH_3CN$, где атом цинка находится в тетраэдрическом окружении иона- NCS^- .

Целью нашей работы являлось выявление способа координации Co(II) в комплексах, содержащих тиоцианат-ион и такие лиганды как моноэтаноламин и амидопирин, а также подтверждение возможности образования нейтральных и биядерных координационных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы марки «х.ч.». В полученных соединениях определяли содержание кобальта(III) гравиметрически в виде Co_3O_4 , кобальта(II) – в виде оксихиолята $Co(C_9H_7NO)_2$. Изотиоцианатную группу осаждали нитратом серебра [5].

ИК-спектры образцов регистрировали на инфракрасном Фурье - спектрометре System – 2000 фирмы “Perkin-Elmer” с прессованием образцов в таблетки с KBr.

РСА комплекса II проведен на дифрактометре Bruker P4 (MoK_α -излучение, графит-