

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-

товый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta < 50^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [6] и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропно-изотропном (для атомов Н) приближении по программе SHELXL-97 до $wR_2 = 0.1079$, $S = 1.013$ для всех отражений ($R = 0.0415$ для 4065 рефлексов $F_o > 4\sigma$). Положения атомов водорода найдены из разностных синтезов.

[Co₂(LH)₃(L)₃][Co(NCS)₄] (NCS) I

К водному раствору комплекса [Co^{III}(LH)₂(L)][Co^{III}(LH)(L)₂][Co^{II}Cl₄]Cl·H₂O, где L – NH₂(CH₂)₂O⁻, LH – NH₂(CH₂)₂OH прибавляли насыщенный раствор NaCNS. Мгновенно выпадали голубые кристаллы, которые отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Полученное соединение нерастворимо в большинстве органических растворителей, в небольшой степени растворимо в воде и ацетоне.

[Co(NCS)₂(Amy)₂] II

К смеси растворов хлорида кобальта(II) и роданида натрия (1:2) добавляли растворенный в воде амидопирин, мгновенно наблюдали выпадение мелкокристаллического осадка. Выделившейся осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Соединение хорошо растворяется в органических растворителях, плохо растворимо в воде.

Таблица

Результаты химического анализа комплексов I и II

Соединение	Содержание, мас. вычисл./найденое, %		
	Co ³⁺	Co ²⁺	NCS ⁻
I	20,20	7,80	23,28
	21,20	7,09	39,42
II	–	8,91	17,87
	–	9,24	18,22

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Некоторые колебательные частоты в ИК-спектрах поглощения приведены ниже (см⁻¹): I - $\nu_{as}(\text{NH}) = 3221$, $\nu_s(\text{NH}) = 3139$, $\delta(\text{NH}) = 1571$, $\nu(\text{CO}) = 1060$, $\nu(\text{CoO}) = 535$, 576 , $\nu(\text{CN}) = 2072$, 2049 , $\nu(\text{CS}) = 894$, $\delta(\text{NCS}) = 480$; II – $\nu(\text{CO}) = 1620$, $\nu(\text{CN}) = 1293$; $\delta(\text{N-CH}_3) = 1133$, $\nu(\text{CN}) = 2067$, $\delta(\text{NH}) = 1490$, $\nu(\text{CS}) = 867$, $\delta(\text{NCS}) = 487$.

Аналитически наиболее важными в амидопирине являются группы частот колебаний связи C=O. Сдвиг этой полосы на 40 см⁻¹ для комплекса II можно объяснить влиянием координационной связи металл –

карбонильный кислород амидопирин. Изучение спектроскопических характеристик комплексов с амидопирином, полученных из нейтральной среды, подтвердила возможность участия экзоциклического атома азота в координации. Валентные частоты колебаний $\nu(\text{Co-O})$ и $\nu(\text{Co-N})$ в соединении II равны соответственно 587 и 450 см⁻¹, что свидетельствует о координации атома кобальта через атом азота и кислорода. ИК-спектральное исследование подтверждает связь МЭА с центральным ионом через аминогруппу и атом кислорода гидроксогруппы. Наличие в составе комплекса связей $\nu(\text{C-O})$ доказано смещением полосы поглощения на 31 см⁻¹ в длинноволновую область по отношению к некоординированному МЭА. Значения частот полос 3290 и 3170 см⁻¹, соответствующих антисимметричному и симметричному колебаниям NH₂, в координационных соединениях смещаются и появляются в области 3212-3139 см⁻¹. Полоса плоского деформационного колебания $\delta(\text{NH}_2)$ при координации снижается приблизительно на 80 см⁻¹ по сравнению с чистым МЭА. В ИК-спектре соединения I полоса валентного колебания связи $\nu(\text{H}_2\text{O})$ отсутствует, но появляются полосы в области от 576-535 см⁻¹, которые можно отнести к полосам валентных колебаний связей Co-O [7].

ИК-спектроскопическим способом определяем координацию тиоцианатных групп. Координация тиоцианатной группы определяется по положению частот $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$. Известно, что в случае образования мостиковых NCS-групп полосы валентных колебаний связи $\nu(\text{CN})$ смещаются на 70-120 см⁻¹ в длинноволновую область, по сравнению с изолированным в матрице CsI ионом NCS⁻. В спектрах полученных соединений подобного смещения не наблюдается ($\nu(\text{CN})$ лежит при 2072, 2049 и 2067 см⁻¹ для I и II, соответственно), что говорит об отсутствии мостиковых NCS-групп. Полоса $\nu(\text{CN})$ в I расщеплена на две компоненты, что говорит о неоднородности связей NCS-групп с комплексообразователем. Полученные комплексы являются изотиоцианатными, о чем свидетельствуют величины $\nu(\text{CS})$ равные 894, 867 см⁻¹ (для I и II) и $\delta(\text{NCS}) = 480-487$ см⁻¹.

Кристаллы II моноклинные: $a = 10.3476(11)$, $b = 10.4159(10)$, $c = 29.010(3)$ Å, $\beta = 97.402(9)^\circ$, $V = 3100.6(6)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$, $M = 637.68$, $\rho_{\text{выч.}} = 1.366$ г/см³ [8].

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА С ИЗОТИОЦИАНАТ-ИОНОМ И БИДЕНТАТНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Строение молекулярного комплекса II представлено на рисунке.

Пятичленные циклы Co-O-C-C-N плоские со среднеквадратичными отклонениями ± 0.046 и 0.015 Å соответственно для циклов А и В. Средние расстояния Co-O и Co-N равны $2.131(2) \pm 0.009$ и $2.297(2) \pm 0.006$ Å соответственно. При комплексообразовании амидопирин геометрические параметры $\Delta\alpha$ в основном не меняются по сравнению с его органическими соединениями.

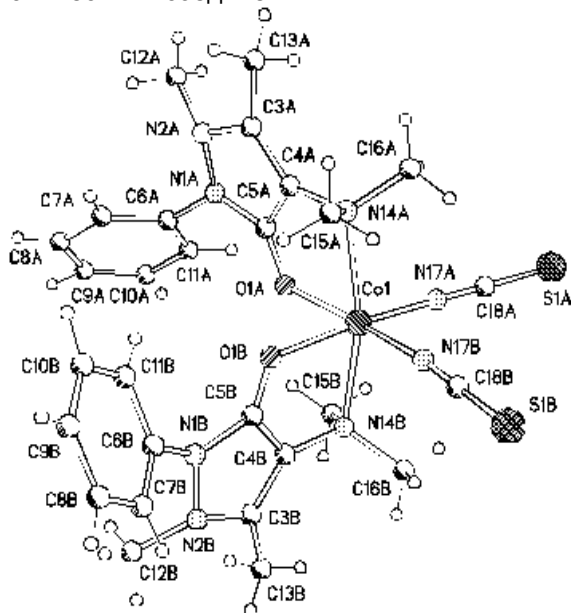


Рисунок. Строение молекулы комплекса $[\text{Co}(\text{Amy})_2(\text{NCS})_2]$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью ИК-спектроскопического исследования доказан изотиоцианатный характер полученных комплексов.

2. Выявлен бидентатный способ координации органических лигандов. Амидопирин и моноэтанолламин образуют устойчивые пятичленные циклы, связь с кобальтом(II) и (III) осуществляется через атомы азота и кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведев Ю. Н., Кузнецов М. Л., Зайцев Б. Е. Комплексообразование безводных нитратов лантаноидов с амидопирином // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 9. С. 1505-1509.
2. Кузнецов М. Л., Медведев Ю. Н., Бельский В. К. Структура и спектральные свойства комплексов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с амидопирином // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1114-1119.
3. Yilmaz V. T., Andac O. A hydrogen-bonded dimer of a novel Co(II) complex of monoethanolamine with thiocyanate: synthesis, spectra, thermal behaviour and crystal structure // J. Molec. Structure. 2002. V. 641. № 2-3. P. 119-124.
4. Nesterova O. V., Petrusenko S. R., Kokozay V. N. Heterometallic Ni/Zn amine complexes possessing extended 2D and 3D hydrogen-bonded networks prepared from zinc oxide // Inorg. Chem. Act. 2005. V. 358. № 9. P. 2725-2738.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия. 1965. – 976 с.
6. Sheldrick G.M. // SHELX-97 Release 97-2, University of Goettingen, Germany. 1998.
7. Самусь Н. М., Цапков В. И. Координационные соединения меди(II) и никеля(II) с основаниями Шиффа, полученными на основе фурфурола или 5-нотрофурфурола и моноэтанолламина // Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук. 1987. № 2. С. 65-68.
12. Черкасова Т. Г., Каткова О. В. Синтез и рентгеноструктурный анализ комплекса диизотиоцианато-бис-(амидопирин)кобальта (II) // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1274-1278.