

# КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II), СКАНДИЯ(III), ИТТРИЯ(III), ЛАНТАНА(III) С ТЕТРАИЗОТИОЦИАНОДИАММИНХРОМАТ(III)-ИОНОМ, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Т.В. Уткина, И.В. Исакова

*Синтезированы и проведены некоторые физико-химические исследования тетраизо-тиоцианатодиаминоксидов (III) комплексов кобальта (II), никеля (II) с диметилсульфокси-дом и скандия(III), иттрия(III), лантана(III) с  $\epsilon$ -капролактамом.*

В основе многих чувствительных и избирательных методов анализа лежат реакции образования разнолигандных комплексных соединений. Одним из таких комплексов является тетраизотиоцианатодиаминоксид (III) аммония -  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (соль Рейнеке) [1,2]. Он служит для выделения аминов, аминокислот, комплексных катионов и металлорганических оснований [3,4].

Нейтральные органические лиганды ДМСО (диметилсульфоксид) и  $\epsilon$ -КПЛ ( $\epsilon$ -капролактан) имеют в своем составе по два донорных атома, наличие которых способствует образованию разнообразных структур.

Синтезированы и проведены некоторые физико-химические исследования тетраизо-тиоцианатодиаминоксидов (III) комплексов  $\text{Co}^{2+}$ (I),  $\text{Ni}^{2+}$  (II) с ДМСО и  $\text{Sc}^{3+}$ (III),  $\text{Y}^{3+}$ (IV),  $\text{La}^{3+}$ (V) с  $\epsilon$ -КПЛ.

В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использовали:  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon$ -КПЛ, ДМСО марок «х.ч.».

Осадки выпадали при добавлении соответствующего лиганда (водный раствор  $\epsilon$ -КПЛ, ДМСО) к смеси разбавленных водных растворов солей металлов и соли Рейнеке. Полученные осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

В координационных соединениях I,II определяли содержание металлов и реинекатионов гравиметрическим методом, ДМСО-титрометрическим. По результатам химического анализа получены комплексы составов:  $[\text{Co}(\text{ДМСО})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{ДМСО})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$ . Результаты химического анализа комплексов представлены в таблице 1.

Элементный анализ образцов III–V проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL, оснащенном EDS-спектрометром JED

2300. Состав соответствовал следующим формулам:  $\text{Sc}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 6\text{КПЛ}$ ;  $\text{Y}(\text{NO}_3)_2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 6\text{КПЛ}$ ;  $\text{La}(\text{NO}_3)_2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 6\text{КПЛ}$ . Результаты элементного анализа представлены в таблице 2.

Таблица 1

Результаты химического анализа соединений I и II

Молекулы, ионы	Содержание, вычисл./найд., %	
	Соединение	
	I	II
ДМСО	<u>29,93</u>	<u>29,94</u>
	29,57	29,20
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	<u>60,98</u>	<u>60,99</u>
	60,11	60,53
Me <sup>2+</sup>	<u>5,64</u>	<u>5,62</u>
	5,50	5,47

Соединения устойчивы на воздухе при стандартных условиях, растворимы в спирте, ацетоне, ДМСО, диметилформамиде, моноэтаноламине, ацетонитриле.

Таблица 2

Химический состав комплексов III, IV, V

Элементы	Состав, вычисл./ найд., %		
	Соединение		
	III	IV	V
C	<u>34,34</u>	<u>28,90</u>	<u>38,10</u>
	34,21	28,80	37,90
Cr	<u>9,30</u>	<u>4,80</u>	<u>4,10</u>
	8,90	4,70	3,90
Me	<u>2,68</u>	<u>7,30</u>	<u>11,03</u>
	1,90	7,20	10,99
N	<u>20,00</u>	<u>13,50</u>	<u>15,5</u>
	18,00	13,41	15,00
O	<u>5,72</u>	<u>16,50</u>	<u>15,2</u>
	5,49	14,91	14,98
S	<u>22,80</u>	<u>13,50</u>	<u>10,1</u>
	22,00	13,20	9,80

КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), СКАНДИЯ(III), ИТТРИЯ(III), ЛАНТАНА(III) С ТЕТРАИЗОТИОЦИАНАТОДИАММИНХРОМАТ(III)-ИОНОМ, ДИМЕТИЛ-СУЛЬФОКСИДОМ И  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Особенности строения комплексов установлены ИК спектроскопическим методом. ИК спектры образцов регистрировали с использованием ИК спектрометра с Фурье преобразованием FTIR "Tensor27" фирмы Bruker в интервале частот 4000-400  $\text{см}^{-1}$ .

Для определения типа связи изотиоцианатной группы в комплексах с металлами существуют некоторые эмпирические критерии.

Изолированный в матрице CsI ион NCS<sup>-</sup> при 27° имеет значения  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CS})$ ,  $\delta(\text{NCS})$  соответственно 2066; 744; 468  $\text{см}^{-1}$  [5].

В ИК спектрах полученных соединений положение частот валентных колебаний  $\nu(\text{CS})$  в интервале 830-755  $\text{см}^{-1}$  и деформационных колебаний группы  $\delta(\text{NCS})$  в области 499-483  $\text{см}^{-1}$  информируют о координации роданидной группы через атом азота. Для

аммиачных лигандов в интервале частот 4000–400  $\text{см}^{-1}$  можно ожидать четыре колебания:  $\nu(\text{NH}_3) = 3414\text{--}3041 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NH}_3) = 1710\text{--}1628 \text{ см}^{-1}$ ,  $1403\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ ,  $818\text{--}620 \text{ см}^{-1}$  [6].

В спектрах исследуемых комплексов аммиачные лиганды проявляются полосами валентных и деформационных колебаний (таблица 3).

В полученных комплексах I и II ДМСО координируется с металлами через О-донорный центр, т.к. наблюдается понижение частоты  $\nu(\text{SO})$  на 60-62  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с  $\nu(\text{SO})$  для "свободного" ДМСО (1055  $\text{см}^{-1}$ ) и одновременно – повышение частоты  $\nu(\text{CS})$  на 2-3  $\text{см}^{-1}$  (для чистого ДМСО  $\nu(\text{CS})=697 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения:  $\nu(\text{OH})$  при частоте 3850-3550  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 3

ИК спектроскопические данные комплексов

Со-единение	Частоты полос поглощения, $\text{см}^{-1}$													
	$\epsilon$ -КПЛ				ДМСО				H <sub>2</sub> O	[Cr(NH <sub>3</sub> )(NCS) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>				
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{SO})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS})$	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$
I	–	–	–	–	3001 2919 2360	1317 948	993	699	3820- 3550	2080	830	498	3297– 3225	1604 1413 1258 623
II	–	–	–	–	3002 2919 2355	1317 948	995	700	3850– 3550	2080	830	499	3298– 3230	1605 1413 1258 613
III	1616	3333	2927	1501- 1262	-	-	-	-	-	2080	755	491	3225	1201, 1163
IV	1622	3294	2932	1499- 1436	-	-	-	-	-	2090	826	494	3294	1243, 1200
V	1631	3318	2933- 2855	1491- 1288	-	-	-	-	-	2073	823	483	3318	1200

В спектрах комплексов III–V присутствуют полосы поглощения, характерные  $\epsilon$ -КПЛ. Способ координации  $\epsilon$ -КПЛ с металлами в комплексах определяется положением полосы валентных колебаний группы C=O.

Так, в спектрах наблюдается понижение частоты  $\nu(\text{CO})$  с 1665  $\text{см}^{-1}$  (в несвязанном  $\epsilon$ -КПЛ) до 1616, 1622, 1631  $\text{см}^{-1}$  (в комплексах иттрия(III), скандия(III), лантана(III), соответственно) [6].

Рентгенофазовый анализ соединений выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (CuK $\alpha$ -излучение). Интенсивность излучения – 2000 Вт/м<sup>2</sup>.

Анализируя рентгенографические картины полученных комплексов, было отмечено, что наиболее интенсивные линии соеди-

нений I и II сосредоточены в области малых углов. Большое количество линий и характер их распределения характеризует кристаллы низшей категории. Штрихрентгенограммы соединений представлены на рисунке 1.

Таким образом, ИК спектроскопическим методом установлено, что комплексы являются изотиоцианатными, а координация органического лиганда с катионами металлов осуществляется через атом кислорода  $\epsilon$ -КПЛ и ДМСО. По результатам РФА комплексы [Me(ДМСО)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> изо-структурны. Анализ дифрактометрических характеристик не выявил наличия примесей исходных реагентов, тем самым подтвердил индивидуальность полученных соединений.

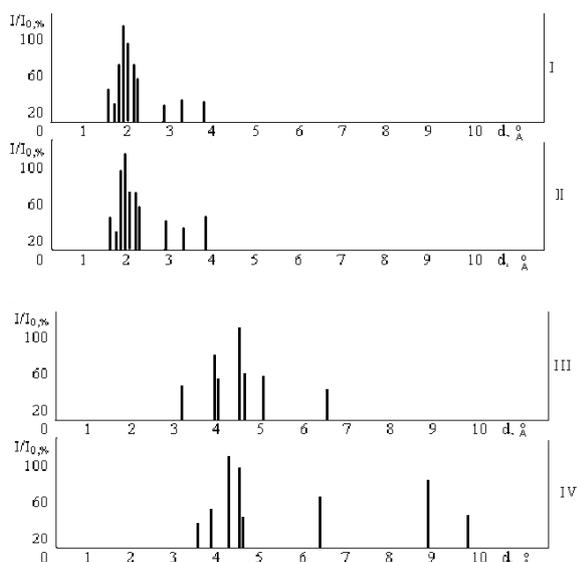


Рисунок 1. Штрихрентгенограммы комплексных соединений

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takeuchi Y., Saito Y. Structure of Reineckate Complex Ion // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1957. Vol.30. №4. P.319–325.
2. House, J.E. The decomposition of Reinecke's salt  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  // Thermochem. acta. 1979. Vol.32. №1–2. P.87–90.
3. Jasinski T., Smagowski H. Miareczkowanie potencjometryczne czterorodanodwuam mionochrominow w środowisku niewodnym // Chem. Analit. 1963. Vol.8. №4. P.525–527.
4. Bandelin F.J., Tuschhoff J.V. Colorimetric determination of thiamine in pharmaceutical products // Analytical Chemistry. 1953. Vol.25. №8. P.1199–1201.
5. Химия псевдогалогенидов /Под ред. Голуба А.М., Келера Х.. Киев: Вища шк. 1981.360с.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир. 1991. –536 с.

## ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ 7,7'-ДИМЕТИЛ-7 ГЕРМАНОРБОРНАДИЕНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ

М.В. Калетина, В.В. Королев

С помощью фотолиза в низкотемпературных углеводородных матрицах изучено фотохимическое разложение 7,7'-диметил-7-германорборнадиена. Показано, что в матрице метилциклогексана диметилгермилен имеет полосу поглощения с максимумом 430 нм и коэффициент экстинкции  $2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Через 2 часа, за счёт взаимодействием  $\pi$ -системы 1,2,3,4-тетрафенилнафталина со свободной р-орбиталью германия максимум полосы поглощения диметилгермилена смещается с 430 на 414 нм. Вместе с диметилгермиленом наблюдалось образование тетраметилдигермена, имеющий полосу поглощения на 368 нм.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач физической химии является исследование механизмов химических реакций и свойств образующихся в них промежуточных соединений. Эти знания дают возможность проводить целенаправленный синтез новых веществ с заданными свойствами.

До второй половины 20 века практическое применение соединений германия оставалось весьма ограниченным. Высокий интерес к ним возник в связи с развитием полупроводниковой электроники [1]. В частности, разложением германийорганических соединений получают германий высокой чистоты. Несколько позднее стали известны биологи-

чески активные свойства германийорганических соединений [2].

Гермилены - это короткоживущие соединения, содержащие электронейтральный двухвалентный атом германия общей формулы  $\text{R}'\text{R}''\text{Ge}$ : (два заместителя и два свободных электрона). Они являются одними из наиболее часто образующихся ключевых интермедиатами в реакциях германийорганических соединений [3]. В представленной работе, объектом исследования является диметилгермилен ( $\text{Me}_2\text{Ge}$ ).

Наиболее часто используемым источником  $\text{Me}_2\text{Ge}$  является 7,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенил-5,6-бензо-7-германорборнадиен ( $\text{GeNB}$ ), который термически или фотохимически разлагается с образованием