

2. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. –Томск: МГП «Раско», 1997. 271 с.
3. Камьянов В.Ф., Сивирилов П.П., Литвинцев И.Ю., Антонова Т.В. Озонолиз в переработке природного углеводородного сырья // Химия в интересах устойчивого развития, 1999. №7. С. 141-155.
4. Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 304 с.
5. Русыянова Н.Д. Окислительная переработка каменноугольной смолы. М.: Металлургия, 1975. 200 с.
6. Коган Л.А., Сухорукова Е.А., Беднов В.М. О механизме реакций, протекающих при термической и окислительной обработке пека и высококипящих фракций смолы // Химия твердого топлива. 1971. №1. С. 96-104.

□ Авторы статьи:

Федорова Наталья Ивановна - канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института угля и углехимии СО РАН	Федяева Оксана Николаевна - канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии
--	--

УДК 541.49:546.47.48.732.742.268.5 + 547.544

Е.В. Цалко, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТЕТРАРОДАНОЦИНКАТОВ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И КАДМИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Направленный синтез координационных соединений связан с получением металлокомплексов, имеющих заранее заданные качественный и количественный составы. Подходы к синтезу комплексных соединений с управляемым составом основываются на подборе лигандов, металлов, методов синтеза и условий комплексобразования.

Получены новые биметаллические комплексы $[Cd(DMSO)_2Zn(NCS)_4]_n$ и $[Me(L)_6][Zn(NCS)_4]$ ($Me =$

Co(II), Ni(II); L = диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMFA)). Исследуемые комплексы синтезированы в спиртовых растворах при смешивании компонентов в стехиометрических соотношениях после отделения осадка и кристаллизации раствора на воздухе [1, 2]. Полученные соединения представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, спирте, ацетоне, DMSO, DMFA; не растворимые в толуоле, хлороформе, четы-

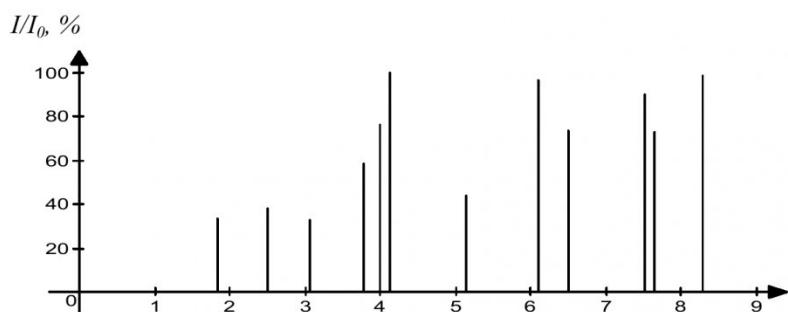
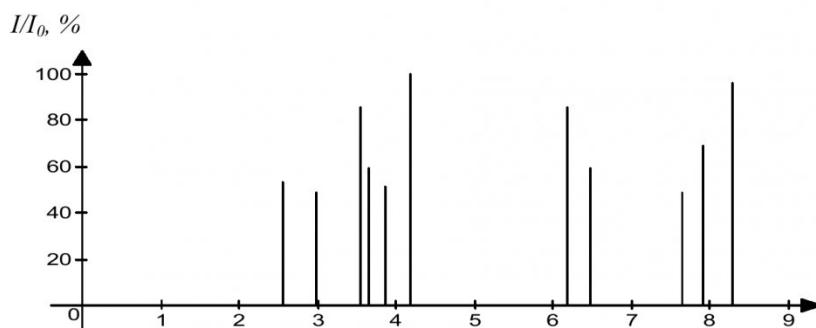
реххлористом углероде; разлагающиеся при действии концентрированных кислот и щелочей.

Химический анализ проведен гравиметрическим и объемным методами. Содержание никеля определено осаждением диметилглиоксимом в виде диметилглиоксимата никеля [3], кобальта – титрованием тиосульфатом натрия [4], кадмия и цинка – осаждением сульфида натрия в виде сульфида кадмия и сульфида цинка соответственно [5], роданид-иона – осаждением нитратом серебра в виде

Результаты химического анализа комплексов

Соединение	Содержание (вычислено/найдено), %				
	Me	Zn	NCS ⁻	C	H
$[Cd(DMSO)_2Zn(NCS)_4]_n$	<u>19,86</u> $19,67 \pm 0,08$	<u>11,55</u> $11,38 \pm 0,05$	<u>40,99</u> $40,85 \pm 0,02$	<u>16,96</u> $16,64 \pm 0,12$	<u>2,12</u> $2,08 \pm 0,18$
$[Ni(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,12</u> $7,11 \pm 0,07$	<u>7,93</u> $7,53 \pm 0,04$	<u>28,13</u> $28,03 \pm 0,02$	<u>23,28</u> $23,18 \pm 0,11$	<u>4,36</u> $4,35 \pm 0,14$
$[Ni(DMFA)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,39</u> $7,32 \pm 0,08$	<u>8,23</u> $8,01 \pm 0,04$	<u>29,20</u> $28,97 \pm 0,03$	<u>33,22</u> $32,97 \pm 0,18$	<u>5,29</u> $5,11 \pm 0,17$
$[Co(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,14</u> $7,08 \pm 0,13$	<u>7,93</u> $7,48 \pm 0,06$	<u>28,12</u> $28,00 \pm 0,02$	<u>23,27</u> $23,04 \pm 0,12$	<u>4,36</u> $4,30 \pm 0,15$
$[Co(DMFA)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,41</u> $7,05 \pm 0,14$	<u>8,23</u> $8,08 \pm 0,05$	<u>29,19</u> $28,90 \pm 0,03$	<u>33,21</u> $32,90 \pm 0,15$	<u>5,28</u> $5,14 \pm 0,15$

Таблица 1

Рис. 1. Штрихрентгенограмма комплекса $[Ni(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$ Рис. 2. Штрихрентгенограмма комплекса $[Co(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$

роданида серебра [5], углерода и водорода – методом пиролитического сожжения навески исследуемого соединения в токе кислорода [6]. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-2 на $CuK\alpha$ -излучении. Результаты анализа подтвердили индивидуальность полученных соединений и выявили изоструктурность соединений одинакового состава. Расчет межплоскостных расстояний выполнен по таблицам [7]. На рис. 1, 2 и в табл. 2, в качестве примера, приведены рентгенофотографические характеристики

комплексов никеля и кобальта, подтверждающие их изоструктурность.

Для выявления способа координирования молекул DMSO и DMFA, а также NCS – группы были изучены ИК спектры поглощения исследуемых соединений в области частот 400–4000 cm^{-1} .

Как видно из табл. 3, частоты валентных колебаний $\nu(S=O)$ и $\nu(C=O)$ молекул DMSO и DMFA понижены по сравнению с такими же частотами некоординированных молекул [8, 9]. Эти данные указывают на координацию DMSO и DMFA с металлами через атомы кислорода.

Координация атома цинка с тиоцианат-ионом во всех комплексах осуществляется через атом азота, на что указывает положение полосы валентного

Таблица 2
Результаты рентгенофазового анализа

$[Ni(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$	$[Co(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$		
$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$
8,27	98,9	8,27	95,9
7,63	73,0	7,90	69,4
7,52	89,9	7,63	49,0
6,50	73,8	6,46	59,2
6,10	96,6	6,19	85,7
5,13	43,8	-	-
4,14	100,0	4,17	100,0
3,99	76,4	3,85	51,0
3,79	58,4	3,66	59,2
3,56	89,9	3,55	85,7
3,06	32,6	2,98	49,0
2,49	38,2	2,56	53,1
1,85	33,7	-	-

Таблица 3
ИК спектроскопические характеристики соединений

Соединение	Частоты полос поглощения, cm^{-1}							
	NCS ⁻			DMSO		DMFA		
	$\nu(CN)$	$\nu(CS)$	$\delta(NCS)$	$\nu(SO)$	$\nu(CS)$	$\nu(CO)$	$\nu(CN)$	
$[Cd(DMSO)_2Zn(NCS)_4]_n$	2093, 2147	800	480	960, 1000	693	-	-	
$[Ni(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$	2053	787	480	947, 1000	707	-	-	
$[Ni(DMFA)_6][Zn(NCS)_4]$	2070	827	467	-	-	1627	1240	
$[Co(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$	2053	747	470	933, 1000	720	-	-	
$[Co(DMFA)_6][Zn(NCS)_4]$	2060	767	467	-	-	1650	1240	

колебания связи $\nu(C\equiv N)$ в области 2053-2093 см^{-1} . В комплексе $[\text{Cd}(\text{DMSO})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4]_n$ наблюдается расщепление этой полосы в области 2147 см^{-1} , что свидетельствует о наличии тиоцианатных мостиков между атомами цинка и кадмия. Положение частот валентных колебаний связи $\nu(CS)$ в области 747-827 см^{-1} и частот деформационных колебаний группы $\delta(\text{NCS})$ в области 467-480 см^{-1} являются дополнительной информацией о координации роданидной группы через атом азота [10].

Магнитная восприимчи-

вость измерена при температуре 298 К методом Фарадея с использованием в качестве эталона соли Мора. По результатам исследования комплексы кобальта и никеля являются высокоспиновыми с октаэдрическим окружением атома металла.

Для установления пространственной структуры соединений проведен рентгеноструктурный анализ на автоматическом дифрактометре Bruker P4 (MoK α – излучение с графитовым монохроматором, $\theta/2\theta$ – сканирование). Монокристаллы комплексов

$[\text{Cd}(\text{DMSO})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4]_n$ (I) и $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6][\text{Zn}(\text{NCS})_4]$ (II) вы-

делены при медленной кристаллизации соединений из спиртового раствора при температуре 25 °C.

По данным РСА комплексы относятся к моноклинной сингонии. В комплексе I координация кадмия октаэдрическая, цинка – тетраэдрическая, каждая тиоцианатная группа бидентатная, выполняющая мостиковую функцию между атомами металла; в комплексе II – координация никеля также октаэдрическая, цинка – тетраэдрическая, роданидная группа изотиоцианатная.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цалко Е.В. Комpleксы роданида цинка (II) и некоторых переходных металлов с диметилсульфоксидом и диметилформамиодом / Е.В. Цалко // Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент: Матер. регион. науч.-практ. конф. – Томск, 2003. С. 74-75.
- Черкасова Т.Г. Синтез комплексных соединений цинка (II) кадмия (II) с диметилсульфоксидом и роданид-ионом / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова, Е.В. Цалко // Вестн. Зап.-Сиб. Отделен. РАН. – Кемерово, 2004. Вып. 6. С. 29-30.
- Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1996, 205 с.
- Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965, 260 с.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1965. –975 с.
- Бобранский Б. Количественный анализ органических соединений. - М.: Госхимиздат, 1961. 270 с.
- Шишаков Н.А. Основные понятия структурного анализа. - М.: Изд. Акад. наук СССР, 1961. 366 с.
- Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1985. –455с.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. 541 с.
- Голуб А.М. Химия псевдогалогенидов / А.М. Голуб, Х. Келер, В.В. Скопенко // Киев: Вища шк. , 1981. –360с.

□ Авторы статьи:

Цалко
Елена Викторовна
- аспирант каф. химии и технологии
неорганических веществ

Черкасова
Татьяна Григорьевна
- докт. хим. наук, проф., зав. каф.
химии и технологии неорганических
веществ

Трясунов
Борис Григорьевич
- докт. хим. наук, проф., каф.
химической технологии твердого
топлива и экологии

УДК 541.49:546.74:547.786.1 + 574.2

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

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ (II) С ОКСИМАМИ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-4-ИЗОКСАЗОЛОНОВ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ

Оксими широко используются как реагенты в аналитической химии, а также в качестве лигандов в реакциях комплексообразования. В литературе [1] известна способность α -диоксимов давать устойчивые

комплексные соединения с элементами VIII В группы периодической системы Д.М. Менделеева. Среди большого числа представителей класса оксими наиболее изученными лигандами являются α -диоксими, а

наименее изученными – монооксими.

С целью получения биологически активных координационных соединений нами изучена возможность оксими, полученных на основе 3,5-диза-