

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-

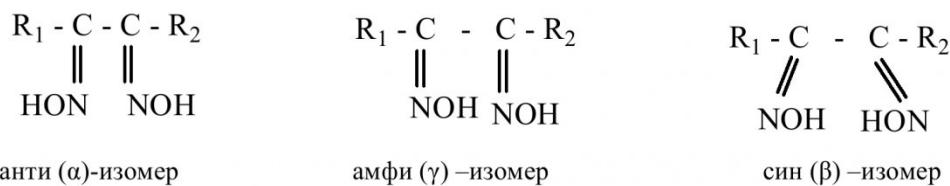


Рис.1

мещенных-4-изоксазолонов, выступать в качестве лигандов при взаимодействии с солями никеля.

Известная биологическая активность комплексов металлов с органическими лигандами предопределила изучение взаимодействия оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов с солями никеля.

Координационные соединения никеля с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов в качестве лигандов получали при нагревании спиртовых растворов нитрата и хлорида никеля в условиях реакции Чугаева.

Известно [1], что в молекулах диоксимов две гидроксильные группы оксимных группировок могут быть ориентированы друг относительно друга тремя различными способами (рис.1).

Анти- и амфи-Изомеры образуют с ионами металлов комплексные соединения в соотношении компонентов 1:2 и 1:1 соответственно, а син-изомер вследствие стерических затруднений не реагирует с ионами металлов. Если в молекуле реагента имеется одна оксимная группа, то геометрическая изомеризация выражается во взаимном расположении оксимных групп и радикалов. Комплексные соединения с металлами, согласно [2], образует лишь син-изомер.

Показано, что нагревание спиртовых растворов оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов (оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона (I) и оксим 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона (II)) с солями никеля в условиях реакции Чугаева приводит к образованию координационных соединений только в случае

оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона (предположительно анти-изомер).

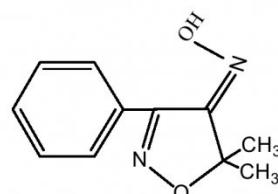
Неспособность оксима (I) к комплексообразованию скорее всего связана со стерическими эффектами метильных групп.

Индивидуальное соединение, полученное на основе оксима (II)- кристаллический осадок, плохо растворимый в органических растворителях. В ИК спектре координационного соединения поглощение в области 690-820 cm^{-1} свидетельствует о наличии монозамещенного ароматического ядра, а полосы поглощения связей C=N, N-O, C-C (1638-1549, 963, 1497-1448 cm^{-1} соответственно) являются подтверждением присутствия изоксазолинового цикла, поглощение в области 3288-3257 cm^{-1} свидетельствует о наличии группы O-H оксима.

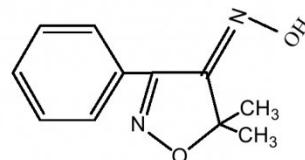
Согласно данным работы [3] в подавляющем большинстве комплексов с металлами, координация осуществляется через азот, однако известны случаи, когда донорным атомом в молекуле оксима является ки-

слород. Возможно несколько типов связей металл-оксим в комплексах в зависимости от строения оксима, числа координационных центров и природы центрального атома.

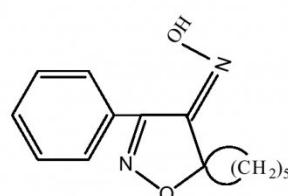
Анализ спектров потенциального комплекса и исходного соединения, согласно приведенным данным, дает возможность предположить, что одним из направлений координации лиганда с ионом никеля (II) является координация через атом азота оксимной группы (изменение интенсивности полос в ИК спектре образца при использовании оксима (II) в качестве лиганда при 515 и 497 cm^{-1} и исчезновение полос при 547 и 422 cm^{-1}) и, вероятнее всего, через атом азота изоксазолинового кольца. Рассчитанный эффективный магнитный момент образца ($\mu_{\text{eff}} = 3.50$) соответствует значению теоретического магнитного момента (μ) для ионов Ni^{+2} . Состав комплекса предварительно установлен на основе данных элементного анализа, ИК спектроскопией и метода магнитной восприимчивости соответствует формуле



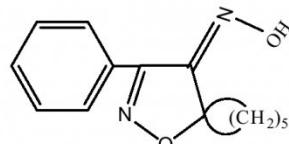
анти-изомер оксима (I)



син-изомер оксима (I)



анти-изомер оксима (II)



син-изомер оксима (II)

Рис.2

MLOH ($M - Ni^{+2}$, HL – оксим 3-фенил-5-пентаметилен-4-изоксазолона). На присоединение свободной группы $-OH$ указывает появление в ИК спектре полосы при 3644 см^{-1} . Данные элементного анализа также свидетельствуют в пользу комплекса состава $C_{14}H_{16}N_2O_3Ni$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Bruker Vector – 22 в таблетках с KBr. Спектры ЯМР 1H для образцов регистрировали на спектрометре Bruker AM-400 в дейтероакетоне с ТМС в качестве внутреннего стандарта.

Изоксазолоны синтезировали согласно литературной методике [4].

Общая методика получения оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов.

К раствору 1.89г (0.01 моль) 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона или 2.29г (0.01 моль) 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона в 12 мл этанола добавляли 1.4г (0.02 моль) $NH_2OH\cdot HCl$ в 2.8 мл воды, 2.4 г (0.04 моль) KOH в 2.2 мл воды и нагревали 6 часов на водяной бане. Реакционную смесь выливали в 20 мл воды, подкисляли разбавленной серной кислотой до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, перекристаллизовывали из этанола.

Оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона (I).

Выход 1.0 г (49%), белые кристаллы, т.пл. 164-165 0C . ИК спектр, $\nu, \text{ см}^{-1}$: 772-711 (монозамещенное бензольное кольцо), 1644-1550, 967, 851 ($C=N$, $N-O$, C-C изоксазолинового кольца, соответственно), 1192-1156 (- CH_3), 3257-3285 (O-H оксимной группы). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.71 C (6Н, 2 CH_3); 7.39-7.45 м (3Н, C_6H_5); 7.79-8.02 м (2Н, C_6H_5); 11.07 с (1Н, OH). Найдено, %: C 64.64; H 5.90; N 13.76. $C_{14}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: C 64.69; H 5.92; N 13.72.

Оксим 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона (II). Выход 1.3 г (53.5%), белые кристаллы, т.пл. 187-189 0C . ИК спектр, $\nu, \text{ см}^{-1}$: 820-690 (монозамещенное бензольное кольцо), 1637, 963-939, 844-820 ($C=N$, $N-O$, C-C изоксазолинового кольца, соответственно), 2931-2852 (- CH_2), 3288 (O-H оксимной группы). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.64-1.78 м (8Н, CH_2), 2.52-2.66 м (2Н, CH_2), 7.40-7.45 м (3Н, C_6H_5), 7.98-8.10 м (2Н, C_6H_5), 10.97 с (1Н, OH). Найдено, %: C 69.04; H 6.60; N 11.49. $C_{14}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: C 68.83; H 6.60; N 11.47.

Общая методика получения координационных соединений.

Навеску соли $Ni^{+2} - Ni(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ 0.076г (0.0003 моль) или $NiCl_2\cdot 6H_2O$ 0.074г (0.0003 моль) растворяли в 100 мл воды. Раствор нагревали до 80 0C , прибавляли 5 мл 1%-го спиртового раствора оксима (I) или (II) (на каждые 10 мг Ni^{+2}).

Раствор нагревали на кипящей водяной бане, по каплям добавляли 2 н. раствор NH_3 до появления запаха. Раствор нагревали еще некоторое время, а затем оставили на 12 часов. Осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр Шота и промывали холодной водой, сушили при 110-120 0C до постоянной массы.

На присутствие иона Ni^{+2} проводят анализ фильтрата по реакции Чугаева. Фильтрат нагревают до 80 0C и добавляют 5 мл 1%-го спиртового раствора диметилглиоксими (на каждые 10 мг Ni^{+2}). Раствор нагревают на паровой бане, добавляют 2 н. раствор аммиака до появления запаха. Еще некоторое время нагревают и оставляют стоять 12 часов. Если осадок не выпадает, то ионы Ni^{+2} отсутствуют.

Координационные соединения, полученные взаимодействием оксима (II) с $Ni(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ и с $NiCl_2\cdot 6H_2O$ – светло-зеленые кристаллы. Выход 0.095 г (95%) и 0.080 г (80%) соответственно. ИК спектр, $\nu, \text{ см}^{-1}$: 3644, 3288, 3055, 2971, 2932, 2853, 1638, 1549, 1497, 1448, 1418, 1376, 1285, 1200, 1145, 1093, 1025, 986, 963, 927, 892, 844, 820, 766, 733, 690, 654, 515, 497. Найдено, %: C 52.47; H 5.54; N 8.67. $C_{14}H_{16}N_2O_3Ni$. Вычислено, %: C 52.55; H 5.0; N 8.76.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешкова В.М. Оксими / В.М. Пешкова, В.М. Савостина, Е.К. Иванова. – М.: Наука, 1977. – 240с.
2. Hadzi D., Premru L. // Spectr. Acta. 1967. A. 23. №11. P. 1500-1503.
3. Rundle R. E., Banks C. V. // J. Phys. Chem., 1963. V. 67. P. 508-512.
4. Хисамутдинов Г.Х., Демина Л.А., Северина Н.Т., Вандакурова Е.В. О взаимодействии 4-нитроизоксазолинов с перекисью водорода в уксусной кислоте // ЖОрХ. 1979. Т.15. Вып. 4. – С.735.

□Авторы статьи:

Суховерская Алена Владимировна - аспирант каф. химии и технологии неорганических веществ	Малюта Надежда Григорьевна - канд.хим..наук, доц. каф. технологии основного органического синтеза	Чурилова Нина Николаевна - канд..хим..наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ	Дымова Ольга Викторовна - студентка гр. ХО-992
--	---	---	--