

УДК 541.49:546.711.723.732.742+547.544.2.

Т.В. Уткина, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА (III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Химия координационных соединений является одним из основных направлений, по которым развивается неорганическая химия. Комплексные соединения используются в органической, аналитической химии, био- и геохимии, громадную роль они играют в химиче-

Mn(II), Ni(II) и Fe(III) оно ближе к тетрагональному.

Нейтральный органический лиганд ДМСО (диметилсульфоксид), имеющий в своем составе два донорных атома, способен к образованию соединений разнообразных структурных типов.

металлов в ДМСО. Кристаллы образуются при изотермическом испарении растворов на воздухе.

Сравнительные физические характеристики исследуемых комплексов и рэнекатов металлов приведены в табл.1.

Состав полученных соеди-

Физические свойства комплексов

комплекс	цвет	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	комплекс	цвет	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
Mn[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂	розовый	320	Mn[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	бордо-вый	90
Fe[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₃	коричневый	350	Fe[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₃ ·4ДМСО	оранжевый	100
Co[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂	зеленый	300	Co[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	фиолетовый	75
Ni[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂	коричневый	300	Ni[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	бордо-вый	75

ской технологии.

Тетраизотиоцианатодиамминхромат (III) аммония NH₄[Cr(NH₃)₂(NCS)₄] · H₂O (соль Рейнеке) и ее аналоги были объектом исследования многих авторов [1]. Рассмотрены соли двух- и трехвалентных металлов (Cu, Hg, Co, Mn, Ni(II) и Fe(III)) с анионом соли Рейнеке. Было показано, что природа внешнесферного катиона заметно влияет на параметры элементарной ячейки и магнитные свойства комплексов. Если ион хрома в соли Рейнеке имеет октаэдрическое окружение, то в солях

Нами синтезированы тетраизотиоцианатодиамминхроматы (III) марганца (II), железа (III), кобальта (II), никеля (II) с ДМСО. Первым этапом синтеза комплексных соединений было получение рэнекатов соответствующих металлов. Исходными веществами являлись хлориды марганца, железа, никеля, кобальта, а также соль Рейнеке марок "х.ч". Осадки получены из концентрированных водных растворов.

Вторым этапом синтеза комплексных соединений является растворение рэнекатов

нений установлен с помощью химического анализа (табл.2). Содержание Cr(III) определено йодометрическим методом [2], ДМСО - перманганатометрическим [3]. Количественный анализ на содержание Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) выполнен гравиметрическим методом в виде оксихинолятов соответствующих металлов, а SCN⁻ в виде AgSCN [4].

Особенности строения комплексов установлены ИК - спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов в области

Результаты химического анализа комплексов

Комплекс	Содержание							
	Cr(III), %		Me, %		SCN ⁻ , %		ДМСО, %	
	практическое	теоретическое	практическое	теоретическое	практическое	теоретическое	практическое	теоретическое
Mn[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	10,0	10,1	5,0	5,4	45,0	45,2	32,5	32,7
Fe[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₃ ·4ДМСО	11,3	11,6	3,8	4,2	51,5	51,8	24,8	25,0
Co[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	10,0	10,1	5,3	5,7	44,5	45,0	32,1	32,6
Ni[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	5,4	5,7	9,7	10,1	44,9	45,0	32,1	32,6

Таблица 2

Таблица 3

ИК - спектроскопические характеристики соединений

Соединение	Частоты полос поглощения, см ⁻¹					
	ДМСО		[Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ⁻			
	v(SO)	v(CS)	v(NH)	v(CN)	v(CS)	δ(NCS)
Mn[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	1000с	710сл	3200-3300сл 1400ср	2100с	815ср	480ср
Fe[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₃ ·4ДМСО	1000с	700сл	3200сл 1600ср	2100с	850ср	480ср
Co[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	1000с	710сл	3200сл 1400,1600ср	2100с	850ср	490ср
Ni[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ ·4ДМСО	1040с	720сл	3200сл 1640,1400ср	2100с	850ср	490ср

частот 400-4000 см⁻¹. Спектры сняты на спектрофотометре Specord - 75IR, образцы для съемки прессовались в виде таблеток с KBr.

ИК - спектры полученных комплексов содержат полосы поглощения, характерные для ДМСО, NCS⁻, NH₃.

Согласно [5] при координации ДМСО через кислород происходит понижение частоты валентных колебаний связи S-O (v(SO) для "свободного" ДМСО равна 1055 см⁻¹) и одновременно – повышение частоты v(CS) (для чистого ДМСО характерна полоса v(CS)-695 см⁻¹).

В ИК - спектрах синтезированных комплексов присутствуют интенсивные полосы v(SO) в интервале 1000-1040 см⁻¹ и слабые полосы в области 700-720 см⁻¹ v(CS). Отсюда следует, что в исследуемых соединениях координация ДМСО осуществляется через кислород.

Частоты валентных колебаний v(CN) тиоцианатов и изотиоцианатов часто довольно близки, поэтому тип координации (M-SCN и M-NCS) обычно определяют по положению частоты v(CS). При координации через серу реализуется резонансная форма N≡C-S⁻, что сопровождается понижением частоты v(CS) (630-730 см⁻¹) при одновременном повышении частоты v(CN). Для изотиоцианатов кратность связи CS увеличивается, что приводит к повышению частот v(CS) по сравнению с ионом до 780-850 см⁻¹. Частоты деформационных колебаний δ(CSN) и δ(NCS) также несколько различаются по величине (410-460 и 470-490 см⁻¹) и служат дополнительной информацией при определении M-N- и M-S- координации [1].

В ИК - спектрах исследуемых комплексов частоты полос поглощения валентных колеба-

ний v(CS) расположены в области 815-850 см⁻¹ и деформационных колебаний δ(NCS) – в области 480-490 см⁻¹, следовательно координация NCS⁻ с ионом хрома (III) осуществляется через азот.

Тиоциано-группа способна образовывать мостики между двумя атомами металла. Мостиковая тиоциано – группа поглощает в интервале 2180-2150 см⁻¹, тогда как концевая SCN – группа около 2120-2100 [6].

В соединениях M[Cr(SCN)₄(NH₃)₂]₂ (M= Mn, Co, Ni) авторами [1] предполагается образование структур Cr-NCS-M. В ИК - спектрах исследуемых соединений обнаружена полоса v(CN)-2010 см⁻¹, соответствующая концевой связи SCN-группы комплексов .

Аммиачные лиганды в спектрах исследуемых веществ проявляются слабыми полосами v(NH) (3200-3300) .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Голуб А.М., Кёлер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища шк., 1981. 255с.
- Алексеев В.Н. Количественный анализ. - М.: Химия, 1972. 503с.
- Несмеянов А.Н. Начала органической химии. - М.: Химия, 1969. 211с.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. 975с.
- Кукушин Ю.Н. Успехи координационных соединений. - Киев: Наук. думка, 1975. 293с.
- Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966. 400с.

□ Авторы статьи:

Уткина

Татьяна Владимировна
- 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