

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**УДК 541.49: 546.65.763.268.6+547.544.2.**

**И.П. Горюнова, Т.Г. Черкасова, Ю.А. Фадеев**

### **СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНАТОДИАММИНХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ IIIA ГРУППЫ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ**

Исследование гетеробиметаллических комплексов представляет интерес в связи с перспективой их использования в различных отраслях промышленности и с возможностью получения на их основе материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами. В плане расширения представлений о комплексообразовании металлов, а также возможного практического применения, впервые были синтезированы и методами физико-химического анализа исследованы тетраизотиоцианатодиамминхроматы комплексов элементов IIIA группы с диметилсульфоксидом.

#### *Экспериментальная часть*

Для проведения синтеза использовали сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , сульфат галлия  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , перхлорат индия  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марок “х.ч”, соль Рейнеке состава  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  и ДМСО (“х.ч”). Соль Рейнеке получена при взаимодействии дихромата аммония с расплавленным роданидом аммония по известной методике [1].

Тетраизотиоцианатодиамминхроматы (III) комплексов алюминия(III), галлия(III) и индия(III) с ДМСО получены в виде мелкокристаллических осадков малинового цвета при добавлении ДМСО к смеси концентрированных растворов соли соответствующего металла и соли Рейнеке. Осадки отделяли от маточных растворов фильтрованием, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

**ИК-спектроскопические характеристики диметилсульфоксидных комплексов элементов IIIA группы с тетраизотиоцианатодиамминхромат(III)-ионом**

Соединение	Частоты полос поглощения, $\text{cm}^{-1}$						
	ДМСО		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$				
	v(SO)	v(CS)	v(NH), δ(NH)	v(CN)	v(CS)	δ(NCS)	
$[\text{Al}(\text{DMCO})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	990c	725сл	3200-3400сл 1245ср 640ср	2080c	780ср	480ср	
$[\text{Ga}(\text{DMCO})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	990c	730сл	3200сл 3400сл 1240ср 620ср	2080c	800ср	475ср	
$[\text{In}(\text{DMCO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	980c	720сл	3200-3400сл 1235ср640ср	2080c	800ср	480ср	

Для решения вопросов строения комплексов был использован ИК-спектроскопический метод. Из всех инструментальных методов ИК-спектроскопия наиболее универсальна и является отправным пунктом при физико-химических исследованиях, поскольку даёт важную информацию о строении химических соединений. ИК-спектроскопические характеристики комплексов приведены в таблице.

Согласно [6], при координации ДМСО через кислород происходит понижение частоты валентных связей S-O на 60-70  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с  $\nu(\text{SO})$  для "свободного" ДМСО, равной 1055  $\text{cm}^{-1}$  (что отражает понижение кратности связи S=O из-за смещения в ней  $\pi$ -электронов к атому кислорода при образовании координационной связи металлокислород) и одновременно – повышение частоты  $\nu(\text{CS})$  на 12-35  $\text{cm}^{-1}$  (для чистого ДМСО  $\nu(\text{CS})=697 \text{ cm}^{-1}$ ). На ИК-спектрах полученных соединений полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{SO})$  и  $\nu(\text{CS})$  расположены в области 990-980  $\text{cm}^{-1}$  и 720-730  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, то есть во всех случаях связь ДМСО с комплексообразователями осуществляется через кислород.

Способ координации роданидной группы обычно определяют по положению частоты  $\nu(\text{CS})$ , поскольку частоты валентных колебаний  $\nu(\text{CN})$  тиоцианатов и изотиоцианатов, как правило, довольно близки. Согласно [7] при координации через серу реализуется резонансная форма N≡C-S, что сопровождается понижением частоты  $\nu(\text{CS})$  (630-730  $\text{cm}^{-1}$ ) при одновременном повышении частоты  $\nu(\text{CN})$ . Для изотиоцианатов кратность связи C-S увеличивается, что приводит к повышению частоты  $\nu(\text{CS})$ , до 780-850  $\text{cm}^{-1}$ . Изолированный в матрице CsI ион NCS<sup>-</sup> при 27°C имеет значения  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CS})$  и  $\delta(\text{NCS})$  соответственно 2066,3; 744; 468,1  $\text{cm}^{-1}$ . Частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{SCN})$  и  $\delta(\text{NCS})$  также несколько различаются по величине (410-460 и 479-490  $\text{cm}^{-1}$ ) и это является дополнительной информацией при определении способа координации роданидной группы. На ИК-спектрах полученных соединений полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{CS})$  деформационных колебаний  $\delta(\text{NCS})$  расположены в области 780-800 и 475-480  $\text{cm}^{-1}$  соответст-

венно, то есть все комплексы являются изотиоцианатными. Аномально высокая полуширина валентных колебаний  $\nu(\text{CN})$  (90  $\text{cm}^{-1}$ ) роданидной группы с частотой пика ИК-полосы 2080  $\text{cm}^{-1}$ , вероятно, обусловлена перекрыванием нескольких полос поглощения, каждая из которых соответствует снятию вырождения за счет резонансных эффектов через атом хрома.

Аммиачные лиганды в спектрах соединений проявляются слабыми полосами валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$  (3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ ) и полосами средней интенсивности деформационных колебаний  $\delta(\text{NH})$  (620-640  $\text{cm}^{-1}$ , 1235-1245  $\text{cm}^{-1}$ ).

Результаты PCA комплекса  $[\text{In}(\text{DMCO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ <sub>3</sub> подтверждают результаты ИК-спектроскопического исследования: связь органического лиганда с индием (металлом-комплексообразователем) осуществляется через кислород диметилсульфоксида. Согласно данным PCA кристаллы комплекса кристаллизуются в триклинной сингонии, пр.гр. P1, z=1, V=1472,2(9) $\text{\AA}$ , D<sub>выч.</sub>=1,600  $\text{g/cm}^3$ . Параметры элементарной ячейки: a=8,172(3) $\text{\AA}$ , b=14,549(5) $\text{\AA}$ , c=14,748(5) $\text{\AA}$ ,  $\alpha=116,68(3)^\circ$ ,  $\beta=103,16(3)^\circ$ ,  $\gamma=97,25(4)^\circ$ .

### Выходы

Получены и охарактеризованы новые биметаллические комплексы элементов IIIA группы с тетраизотиоцианатодиамминхромат(III)-аноном и диметилсульфоксидом в качестве лиганда.

ИК-спектроскопическим методом установлено, что комплексы являются изотиоцианатными, а координация с катионом металлов IIIA группы осуществляется через атом кислорода диметилсульфоксида. Смещение полос в ИК-спектрах свидетельствует об увеличении прочности координационной связи метил-лиганд в ряду In-Ga-Al.

ИК-спектроскопические данные свидетельствуют, что координация лигандов в полученных комплексах осуществляется в согласии с принципом ЖМКО: "жесткие" кислоты Льюиса ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) координируются с "жесткими" донорными центрами (O- в ДМСО и N- в NCS-анионе).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г.Т. Браузра. – М.: Мир, 1985. 360с.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. 976 с.
3. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городеццева Т.Б. Физико-химические методы анализа. – М.: Вышш.шк., 1972. 344с.
4. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник. -М.: Химия, 1982. 642с.
5. Бобранский Б. Количественный анализ органических соединений. -М.: Госхимиздат, 1961.270с.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. –М.: Вышш.шк., 1985. 455с.
7. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера. Киев: Вища шк., 1981. 360с.

□ Авторы статьи:

Горюнова  
Ирина Петровна  
- аспирант каф. химии и техноло-  
гии неорганических веществ

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

Фадеев  
Юрий Александрович  
- докт.физ.-мат.наук,  
проф. каф. физики

**УДК 541.124:552.574.123**

**С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков**

## ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП ПРИ ОЗОНОЛИЗЕ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Изменение кинетики и механизма окисления органического вещества (ОВ) углей озоном имеет важное значение для решения проблем, связанных с преобразованием их химического состава и реакционной способности. Детали процесса озонолиза подробно рассмотрены на примере модельных органических соединений [1] и активированных углей [2,3]. Литературные данные по озонолизу ископаемых углей немногочисленны, а их интерпретация осложнена различиями в природе исходного материала (генетический тип, петрографический состав, степень преобразованности ОВ в ряду метаморфизма) и условиях процесса (в растворителе или в газовой смеси) [4, 5].

Цель данного исследования – установить закономерности накопления функциональных кислородсодержащих групп при озонировании на примере витринитов углей низкой и высокой стадии метаморфизма.

В работе использованы витринитовые концентраты, отобранные по визуальным признакам с дополнительным расслаиванием по плотности в смеси  $\text{CCl}_4$ -бензол из углей марки Д шахты «Грамотеинская» и марки Т разреза «Междуреченский» Кузнецкого бассейна. Характеристика исследуемых витринитов представлена в табл. 1.

Озонирование витринитов осуществляли во взвешенном слое угольных частиц (фракция

0,063-0,125 мм) в токе озонокислородной смеси с концентрацией озона 1,5-2% при комнатной температуре. Время озонирования ограничили 0,3, 1, 3, и 6 часами. Озониды, – промежуточные продукты реакции озона с ароматическими фрагментами угля, разрушали нагреванием при 100-105°C в течение 1 часа.

ИК-спектры снимали на фурье-спектрометре

Таблица 1  
Характеристика витринитов

Марка угля	Д	Т
<i>Технический анализ, % :</i>		
Влажность $W^a$	6,2	0,9
Зольность $A^d$	2,4	2,0
Выход летучих веществ $V^{\text{daf}}$	40,8	11,3
Общее содержание серы $S_t^d$	0,2	0,3
<i>Элементный состав, % daf:</i>		
Углерод С	78,6	90,5
Водород Н	5,6	4,3
Сумма (O+N+S)	15,8	5,2
<i>Матеральный состав, %:</i>		
Витринит $V_t$	97,9	97,7
Семивитринит $S_v$	0,8	1,5
Инертинит I	0,9	0,6
<i>Показатель отражения витринита <math>R_b</math>, %</i>	0,53	2,56

Характеристика озонированных витринитов

Марка угля	Продолжительность озонирования, час	Элементный состав, %ОМУ			Суммарный кислород, %		Выход спирто-бензольного экстракта, %	Потеря массы $\Delta m^*$ в интервале (160- $T_n$ ), %ОМУ
		C	H	O	«активный»	«неактивный»		
Д	-	78,59	5,61	13,14	1,84	11,30	2,11	0,48
	0,3	78,19	5,76	13,39	1,28	12,11	2,83	1,28
	1	78,04	5,62	13,68	1,36	12,32	2,92	1,86
	3	76,17	5,30	15,87	1,81	14,06	3,20	2,18
	6	76,55	5,42	15,37	1,56	13,81	3,83	2,45
Т	-	90,45	4,32	2,73	0,51	2,22	0,10	0,10
	0,3	90,24	4,37	2,89	0,71	2,18	0,25	0,29
	1	90,21	4,39	2,90	0,72	2,18	0,30	0,34
	3	90,19	4,34	2,97	0,81	2,16	0,71	0,58
	6	90,27	4,40	2,83	0,71	2,12	0,67	0,50

\*  $T_n=400^\circ\text{C}$  для  $V_t$  Д и  $500^\circ\text{C}$  для  $V_t$  Т

Таблица 2