УДК 54-386:546.732+547.327+547.551.55

ГЕКСФТОРОСИЛИКАТЫ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ: СИНТЕЗ, АНАЛИЗ, ИК-СПЕКТРЫ

Медведев Виктор Викторович,
аспирант, e-mail: Medvedev-Victorr@yandex.ru
Черкасова Татьяна Григорьевна ,
д.х.н., профессор , e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru
Татаринова Эльза Семеновна ,
к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Аннотация

Актуальность работы: *синтез гексафторосиликатов d-металлов и изучение влияния эффекта Н-связей на свойства солей актуально в связи с разнообразным прикладным значением материалов на их основе.*

Цель работы: *получение и изучение свойств гексафторосиликатов комплексов кобальта(II) с диметилсульфоксидом (ДМСО) и диметилформамидом (ДМФА).*

Методы исследования: *В данной работе были применены методы химического и ИК-спектроскопиче-ского анализов.*

Результаты: *Получены гексафторосиликаты комплексов кобальта(II) с диметилформамидом $CoSiF_6 \cdot 5ДМФА \cdot H_2O$ и диметилсульфоксидом $CoSiF_6 \cdot 5ДМСО \cdot H_2O$. Установлено, что связь кобальт(II) – лиганд осуществляется и через О-донорные атомы диметилформамида и диметилсульфоксида.*

Ключевые слова: *координационные соединения, комплексы кобальта(II), гексафторосиликаты, ДМФА, ДМСО, синтез, анализ, ИК-спектры.*

В настоящее время проявляется большой интерес к исследованию координационной химии анионов, причиной тому является важная роль анионов в биологических объектах и технологических процессах.

Основное структурообразующее значение в комплексах анионов принадлежит системам Н-связей. Среди анионов наиболее сильным Н-акцептором является фторид-ион. Анион SiF_6^{2-} , хотя и уступает по своей Н-акцепторной способности фторид-иону, является самым сильным Н-акцептором среди фтор-анионов р-элементов. Выявление корреляции между свойствами солей гексафторосиликатов и числом сильных и средних н-связей в их структурах позволяет осуществлять синтез новых соединений с определенными свойствами [1].

Синтез гексафторосиликатов d- металлов и изучение влияния эффекта Н-связей на свойства солей актуально в связи с разнообразным прикладным значением материалов на их основе.

Целью работы являлось получение и изучение свойств гексафторосиликатов комплексов кобальта(II) с диметилсульфоксидом (ДМСО) и диметилформамидом (ДМФА).

Число публикаций о получении гексафторосиликатов комплексов кобальта (II) незначительно.

В работах [1-11] описаны структуры и свойства комплексов кобальта(II) с биологически важными органическими лигандами и анионом SiF_6^{2-}. Сведений о комплексах кобальта(II) с ДМСО и ДМФА и анионом SiF_6^{2-} не обнаружили.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: диметилформамид ″ч″; диметилсульфоксид ″ч″; $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, был получен из карбоната кобальта (II) ″ч.д.а″ и гексафторокремниевой кислоты ″ч.д.а″ с массовой долей 40% с последующей кристаллизацией при комнатной температуре [12].

Синтез $CoSiF_6 \cdot 5ДМФА \cdot H_2O$ - (I) и $CoSiF_6 \cdot 5ДМСО \cdot H_2O$- (II). Около 1 г $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ растворили в 4 мл ДМФА или в 4 мл водно-диметилсульфоксидного раствора (1:1). При медленной кристаллизации (23 – 27 °С) выпадали ярко-розовые кристаллы, которые сушили в вакуум-эксикаторе. На воздухе кристаллы выветриваются с образованием порошков слабо розового цвета. Соединения I и II хорошо растворимы в воде и этаноле. Соединения I и II были проанализированы на содержание кобальта осаждением диметилглиоксимом в виде диметилглиоксимата кобальта(II) [13] и SiF_6^{2-} - осаждением хлоридом бария в виде $BaSiF_6$ [14].

		SiF_6^{2-}
Найдено, % для $CoSiF_6 \cdot 5ДМФА \cdot H_2O$		24,01
Вычислено, %		24,30
	Co^{2+}	SiF_6^{2-}
Найдено, % для $CoSiF_6 \cdot 5ДМСО \cdot H_2O$	9,05	23,58
Вычислено, %	9,67	23,30

ИК-спектры I и II записаны на спектрометре ”Agilent Technologies” методом “ Pathlenght ATR” в диапазоне волновых чисел 4000-650 $см^{-1}$. ИК-спектр соединения I и продукта выветривания I а приведены на рис.1 и 2.

Основные колебательные частоты ($см^{-1}$) соединения I, $см^{-1}$ (в скобках приведены интенсивности полос поглощения): 3420 (0,123); 3029 (0,037); 2934 (0,026); 1634 (0,089); 1433 (0,054); 1333 (0,042); 1014 (0,145); 953 (0,136); 685 (0,084).

Основные колебательные частоты ($см^{-1}$) соединения II, $см^{-1}$ (в скобках приведены интенсивности полос поглощения): 3615 (0,056); 3543 (0,052); 1422(0,081); 1333 (0,063); 1433 (0,054); 1020 (0,194); 998(0,184); 947(0,257); 858 (0,067); 702(0,443).

Основные колебательные частоты Ia: 3459 (0,144); 1662 (0,189); 1444 (0,053); 1383 (0,073); 1126 (0,047); 1009 (0,088); 959 (0,084); 691 (0,473).

Основные колебательные частоты IIa: 3453(0,242); 1639(0,144); 696(0,535).

Обсуждение результатов

Из диметилформамидного и водно-диметилсульфоксидного растворов $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ получены в кристаллическом виде соединения I и II соответственно. Состав установлен на основе результатов химического анализа. Для установления способов координации лигандов (ДМФА и

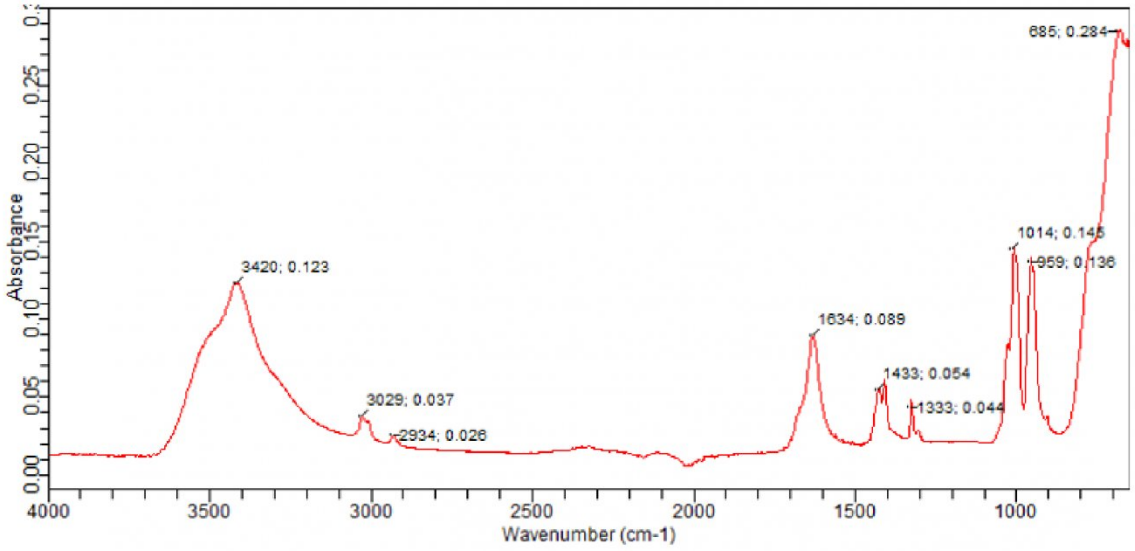

Рис. 1. ИК-спектр $CoSiF_6 \cdot 5ДМФА \cdot H_2O$

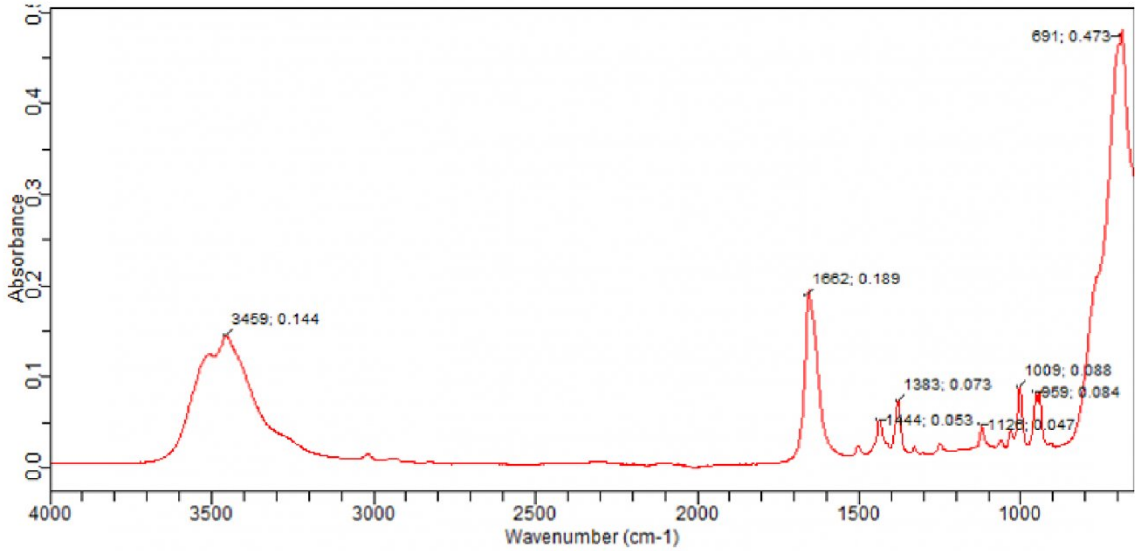

Рис. 2. ИК-спектр продуктов выветривания $CoSiF_6 \cdot 5ДМФА \cdot H_2O$

ДМСО) проведено исследование ИК-спектров соединений I и II и продуктов их выветривания Ia и IIa. Отнесение частот выполнено по монографии [15]. В ИК спектрах I и II присутствуют полосы поглощения иона SiF_6^{2-} и органических лигандов. Широкие сильные полосы поглощения с частотами 3420 $см^{-1}$ (I), 3615-3359 $см^{-1}$ (II), 3459 $см^{-1}$ (Ia) и 3420 $см^{-1}$ (IIa), подтверждают присутствие в образцах связанной воды. Наличие аниона SiF_6^{2-} во всех образцах обнаруживается по полосам поглощения ν_{Si-F} со значениями 685 $см^{-1}$ (I), 699 $см^{-1}$ (Ia), 702 $см^{-1}$ (II), 696$см^{-1}$ (IIa). Для свободного иона ν_{Si-F} составляет 656 $см^{-1}$ [15]. Смещение полос поглощения ν_{C-O} в низкочастотную область спектра на 40 $см^{-1}$ (1674 $см^{-1}$ в ДМФА [15], 1634 $см^{-1}$ в I) и ν_{S-O} на 35 $см^{-1}$ (1055 $см^{-1}$ в ДМСО, 1020 $см^{-1}$ во II) подтверждают образование связи иона Co(II) через О-донорные атомы лигандов. В образце Ia нарушается кристаллическая структура что приводит к изменению волновых чисел основных полос поглощения (рис. 2). В образце IIa остаются только полосы поглощения групп ОН и SiF_6^{2-}.

Выводы

1. Получены гексафторосиликаты комплексов кобальта(II) с диметилформамидом и диметилсульфоксидом составов $CoSiF_6 \cdot 5ДМФА \cdot H_2O$ и $CoSiF_6 \cdot 5ДМСО \cdot H_2O$.

2. Установлено, что связь кобальт(II)-лиганд осуществляется через О-донорные атомы диметилформамида и диметилсульфоксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельмбольдт, В. О. Влияние водородных связей на свойства гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами / В. О. Гельмбольт // Журн. неорганической химии, 2014. – №2. – С. 207-211.

2. Буороги, Э. Б. Синтез и строение α-димителглиоксиматов кобольта(III) состава $[Co(ДН)_2Py_2]_2 \cdot SiF_6 \cdot 10H_2O$ и $[Co(ДН)_2(Thio)_2]SiF_6 \cdot 2H_2O \cdot C_2H_5OH$ / Э. Б. Буороги, Б. А. Коропчану, Ю. А. Симонов, М. Гданец, О. А. Болога, Н. В. Гэрбэлэу // Координационная химия, 2002. - Т.28. - №9. – С. 689-697.

3. Пономарева, В. В. Формирование пяти связанных трехмерных координационных полимеров за счет мостиковой функции анионов / В. В. Понамарева, К. В. Домасевич, В. В. Комарчик, Й. Силлер, Г. Краутшейд, В. В. Скопенко // Журн. неорганической химии, 2006. - Т.51. - №9. – С. 1445-1453.

4. Симонов, Ю. А. Синтез и кристаллическая структура $[Co(ДН)_2(Thio)_2]_3 \cdot F[SiF_6]1{,}5 \cdot H_2O$ / Ю. А. Симонов, В. Х. Кравцов, М. В. Гэрбэлэу, О. А. Болога, Б. А. Коропчану // Журнал неорганической химии, 1999. - Т.44. - №9. – С. 1468-1446.

5. Бакеева, Н. Г. О взаимном влиянии гексафоротитаната и гексафторосиликата аммония в растворе фторида аммония / Н. Г. Бакеева, П. С. Гордиенко, Е. В. Пашнина // Журнал общей химии. - 2010. - Т. 80. - №2. - С. 197-200.

6. Гельмбольдт, В. О., Симонов Ю.А., Ганин Э. В. // Координационная химия, 1996. Т.22, -№1, 1996. – С. 21-26.

7. Гельмбольдт, В. О., Эффекты водородных связей и растворимость «ониевых» гексафторосиликатов // Журнал неорганической химии, Т.57, - №2, 2012. – С. 334-338.

8. Lee, R. Extraordinary Aggregation of Inorganic Anions in Chiral Metallosupramolecular Ionic Crystals // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2013. -V. 86. -№8, P. 908-920.

9. Benjamin, R. H. A family of tetrahedral coordination cages with different symmetries by assembly of bis-bidentate bridging ligands with first-row transition metal dications // Supramolecular Chemistry, 2012. – V. 24. – P. 499–507.

10. Jing, W. SiF_6^{2-} anionic hydrogen-bonds in $[Co(im)_6] \cdot (SiF_6) \cdot (im)_2$ and cis-$[Cd_2(bipy)_2(H_2O)_4(\mu\text{-}F)_2] \cdot SiF_6$ complexes // Journal of Coordination Chemistry, 2009. – V. 62. – P. 2623–2630.

11. David, B. C., Krishnamohan C. V., Robin D. R. Enantiomorphic Helical Coordination Polymers of $[M(pyrimidine)(OH_2)_4] \cdot [SiF_6] \cdot H_2O$ ($M=Co^{2+}$, Cu^{2+}, Zn^{2+}) // Crystal Growth and Design, 2007. – V. 7. – P. 1943–1945.

12. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рыс. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.

13. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М. – Л. – Химия, 1965. – 975 с.

14. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия кобальта / И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1965. – 262 с.

15. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

Поступило в редакцию 13.05.2015

HEXAFLUOROSILICATE COBALT(II) COMPLEXES WITH DIMETHYLFORMAMIDE AND DIMETHYLSULFOXIDE: SYNTHESIS, ANALISIS, IR-SPECTRUM

Medvedev Victor V.,
Postgraduate, e-mail: Medvedev-Victorr@yandex.ru
Cherkasova Tatiana G.,
Dr. Sc.in Chemical, Professor, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru
Tatarinova Elsa S.,
Ph.D., Associate Professor

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Abstract

The urgency of the discussed issue: *Synthesis hexafluorosilicate d- metals and study of the influence of the effect of H-bonds on the properties of salt relevant in connection with various application value based materials.*

The main aim of the study: *preparation and studying of properties of hexafluorosilicate cobalt (II) with dimethylsulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMFA).*

The methods used in the study: *In this work we were used methods of chemical and IR spectroscopic analysis.*

The results: *hexafluorosilicate cobalt(II) complexes with dimethylformamide* $CoSiF_6 \cdot 5ДМФА \cdot H_2O$ *and dimethylsulfoxide* $CoSiF_6 \cdot 5ДМСО \cdot H_2O$ *were obtained. The relationship cobalt(II) - ligand carried out through the O- donor atoms of dimethylformamide and dimethylsulfoxide.*

Key words: *coordination compounds, complexes of cobalt(II), hexafluorosilicate , DMFA , DMSO, synthesis, analysis and IR spectra.*

REFERENCES

1. Gel'mbol'dt, V. O., Effect of Hydrogen Bonding on Properties of Hexafluorosilicates with Heterocyclic Cations // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014. Vol. 59, No. 2. P. 207-211.
2. Buorogi, E. B., Koropchanu B. A., Simonov Yu. A., M. Gdanets M., O. A. Bologa O. A., Gerbeleu N. V. Cobalt(III) α-Dimethylglyoximates[Co(DH)$_2$(Py)$_2$]2SiF$_6$·10H$_2$O and [Co(DH)2(Thio)2]2SiF6 · 2H2O · C2H5OH: Synthesis and Structure // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2002. Vol. 28, No.9, P. 689-697.
3. Ponomareva V. V., Domasevich K. V., Komarchik V. V., Siller Y., Krautsheyd H., Skopenko V. V. Formation of Five-Connected Three-Dimensional Coordination Polymers through the Bridging Function of the Anions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2006. Vol. 51, No.9, P. 1445-1453.
4. Simonov, Yu. A., Kravtsov V. Kh., Gerbeleu M. V. , Bologa O. A., Koropchanu B. A. Synthesis and Crystal Structureof [Co(DH)$_2$(Thio)$_2$]$_3$F[SiF$_6$] . 1.5H$_2$O// Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol.44. No. 9, 1999. – P. 1468-1446.
5. Bakeeva, N. G., Gordienko P. S., Pashnina E. V. Mutual Influence of Ammonium Hexafluorotitanate and Hexafluorosilicate in Ammonium Fluoride Solutions // Russian Journal of General Chemistry, 2010. Vol. 80, No. 2. P. 197-200.
6. Gel'mbol'dt, V. O., Simonov Yu. A., Ganin E. V., Fonar' M. S., Kravtsov V. Kh., Dvorkin A. A., Ostapchuk L. V., and Ennan A. A. First Example of Stabilization of Aquopentafluorosilicate Anion in "Guest–Host" Type Complexes Based on Azacrown Ethers // Russian Journal of Coordination Chemistry, 1996. Vol.22, No.1, 1996. P. 21-26.
7. Gel'mbol'dt, V. O., Effects of Hydrogen Bonds and the Solubility of Onium Hexafluorosilicates // Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 57, No. 2, 2012. P. 334-338.
8. Lee, R. Extraordinary Aggregation of Inorganic Anions in Chiral Metallosupramo-lecular Ionic Crystals // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2013. V. 86. No. 8, P. 908-920.
9. Benjamin, R. H. A family of tetrahedral coordination cages with different symme-tries by assembly of bis-bidentate bridging ligands with first-row transition metal dications // Supramolecular Chemistry, 2012. Vol. 24. P. 499–507.
10. Jing, W. SiF62 − anionic hydrogen-bonds in [Co(im)6] • (SiF6) • (im)2 and cis-[Cd2(bipy)2(H2O)4(μ-F)2] • SiF6 complexes // Journal of Coordination Chemistry, 2009.Vol. 62. P. 2623–2630.
11. David, B. C., Krishnamohan C. V., Robin D. R. Enantiomorphic Helical Coordina-tion Polymers of [M(pyrimidine)(OH2)4]·[SiF6] ·H2O (M=Co2+, Cu2+, Zn2+) // Crys-tal Growth and Design, 2007. Vol.7. P. 1943–1945.
12. Ryss, I. G. Khimiya ftora i ego neorganicheskikh soedineniy [Fluorine Chemistry and inorganic compounds]. Moscow, Goskhimizdat, 1956. 718 p.
13. Sharlo, G. Metody analiticheskoy khimii [Methods of analytical chemistry]. Moscow, St. Petersburg, Khimiya, 1965. 975 p.
14. Pyatnitskiy, I.V. Analiticheskaya khimiya kobal'ta [Analytical chemistry of cobalt]. Moscow, Khimiya,1965. 262 p.
15. Nakamoto, K. Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy [Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moscow, Mir, 1966. 411 p.

Received 13.05.2015