

УДК 54-386:546.732+547.327

## СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

В.В.Медведев аспирант ИНХТ

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова д.х.н., профессор, директор ИНХТ  
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово  
г. Кемерово

На сегодняшний день проявляется все больший 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  $\text{SiF}_6^{2-}$ , 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  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Сведений о комплексах кобальта(II) с ДМСО и ДМФА и анионом  $\text{SiF}_6^{2-}$  не обнаружили.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества: диметилформамид "ч"; диметилсульфоксид "ч";  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{CoSiF}_6 \cdot 4\text{ДМФА} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - (I) и  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{ДМСО} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - (II). Около 1 г  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{SiF}_6^{2-}$  - осаждением хлоридом бария в виде  $\text{BaSiF}_6$  [14]. В результате химического анализа мы определили компонентный состав полученных соединений.

ИК-спектры I и II записаны на спектрометре "Agilent Technologies" методом "Pathlength ATR" в диапазоне волновых чисел 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . ИК-спектр соединения I и продукта выветривания I а приведены на рис.1 и 2.

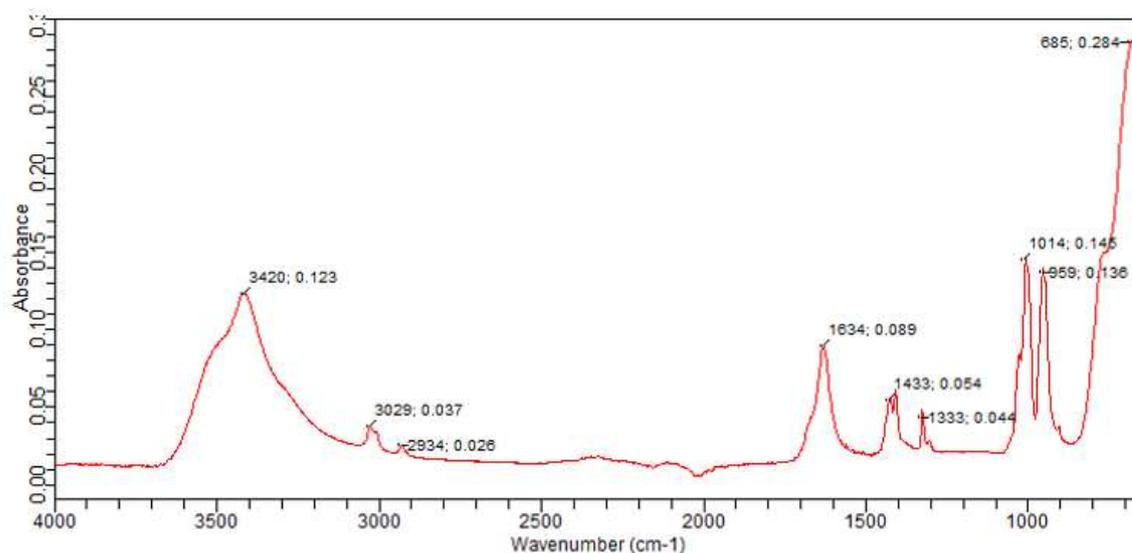


Рис. 1. ИК-спектр  $\text{CoSiF}_6 \cdot 4\text{DMFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

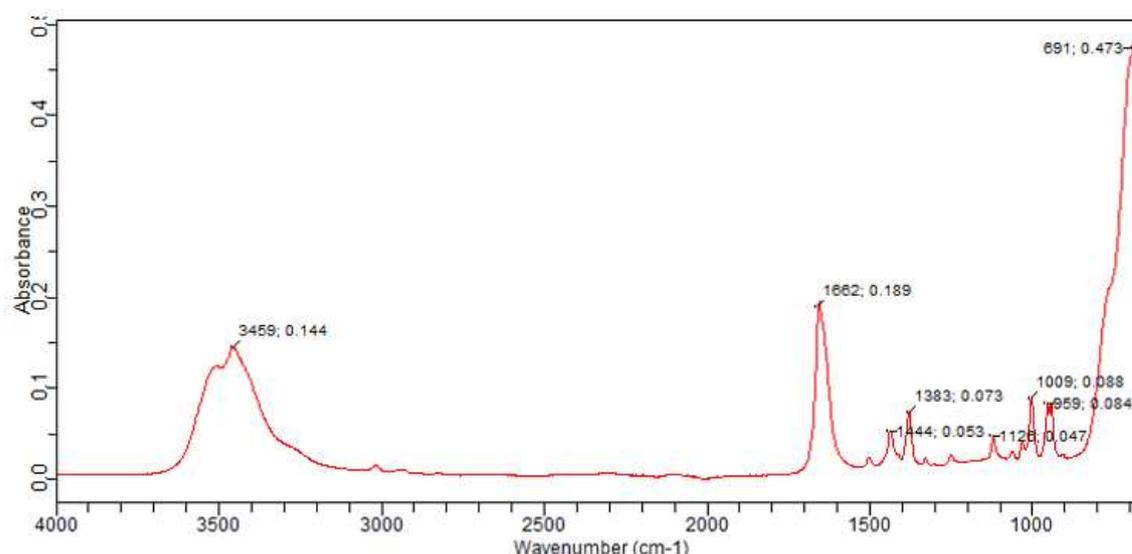


Рис. 2. ИК-спектр продуктов выветривания  $\text{CoSiF}_6 \cdot 4\text{DMFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Основные колебательные частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) соединения I,  $\text{cm}^{-1}$  (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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) соединения II,  $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получены в кристаллическом виде соединения I и II соответственно. Состав установлен на основе результатов химического анализа. Для установления способов координации лигандов (DMFA и DMSO) 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  $\text{SiF}_6^{2-}$  и органических лигандов. Широкие

сильные полосы поглощения с частотами  $3420\text{ см}^{-1}$  (I),  $3615\text{--}3359\text{ см}^{-1}$  (II),  $3459\text{ см}^{-1}$  (Ia) и  $3420\text{ см}^{-1}$  (IIa), подтверждают присутствие в образцах связанной воды. Наличие аниона  $\text{SiF}_6^{2-}$  во всех образцах обнаруживается по полосам поглощения  $\nu_{\text{Si-F}}$  со значениями  $685\text{ см}^{-1}$  (I),  $699\text{ см}^{-1}$  (Ia),  $702\text{ см}^{-1}$  (II),  $696\text{ см}^{-1}$  (IIa). Для свободного иона  $\nu_{\text{Si-F}}$  составляет  $656\text{ см}^{-1}$  [15]. Смещение полос поглощения  $\nu_{\text{C-O}}$  в низкочастотную область спектра на  $40\text{ см}^{-1}$  ( $1674\text{ см}^{-1}$  в ДМФА [15],  $1634\text{ см}^{-1}$  в I) и  $\nu_{\text{S-O}}$  на  $35\text{ см}^{-1}$  ( $1055\text{ см}^{-1}$  в ДМСО,  $1020\text{ см}^{-1}$  во II) подтверждают образование связи иона  $\text{Co(II)}$  через O-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 OH и  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

#### Выводы

1. Получены гексафторосиликаты комплексов кобальта(II) с диметилформамидом и диметилсульфоксидом составов  $\text{CoSiF}_6 \cdot 4\text{ДМФА} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{ДМСО} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. Установлено, что связь кобальт(II)-лиганд осуществляется через O-донорные атомы диметилформамида и диметилсульфоксида.

#### Список литературы:

1. Гельмбольдт, В. О. Влияние водородных связей на свойства гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами / В. О. Гельмбольдт // Журн. неорганической химии, 2014. – №2. – С. 207-211.
2. Буороги, Э. Б. Синтез и строение  $\alpha$ -димителглиоксиматов кобальта(III) состава  $[\text{Co}(\text{ДН})_2\text{Py}_2]_2 \cdot \text{SiF}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{ДН})_2(\text{Thio})_2]\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  / 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. Пономарева, 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  $[\text{Co}(\text{ДН})_2(\text{Thio})_2]_3 \cdot \text{F}[\text{SiF}_6]1,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / 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 гексафторотитаната 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. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рыс. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.
9. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М. – Л. – Химия, 1965. – 975 с.
10. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия кобальта / И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1965. – 262 с.
11. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.