

УДК 54-386:546.732+547.327+547.551.55

СИНТЕЗ И ИК СПЕТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ.

В.В. Медведев, аспирант ИНХТ, Э.С. Татарина, к.х.н., доцент
Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.х.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В последние десятилетия интересы исследователей связаны с координационной химией анионов, что обусловлено важной ролью анионов в биологических объектах и технологических процессах. Основная структурообразующая роль 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 [1-3] 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"; $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 [4].

Синтез $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ - (I) и $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМСО} \cdot \text{H}_2\text{O}$ - (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 осаждени-

ем диметилглиоксимом в виде диметилглиоксимата кобальта(II) [5] и SiF_6^{2-} - осаджением хлоридом бария в виде BaSiF_6 [6].

	SiF_6^{2-}		Co^{2+}	SiF_6^{2-}
Найдено, %		Найдено, %		
Для $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$	24,01	Для $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМСО} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,05	23,58
Вычислено, %	24,30	Вычислено, %	9,67	23,30

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

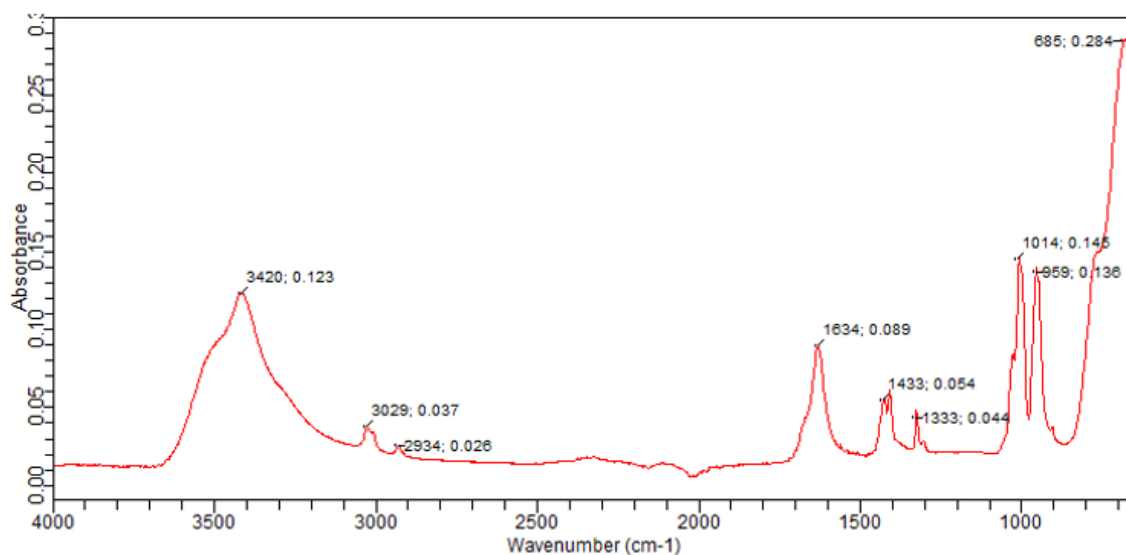


Рис. 1. ИК-спектр $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$

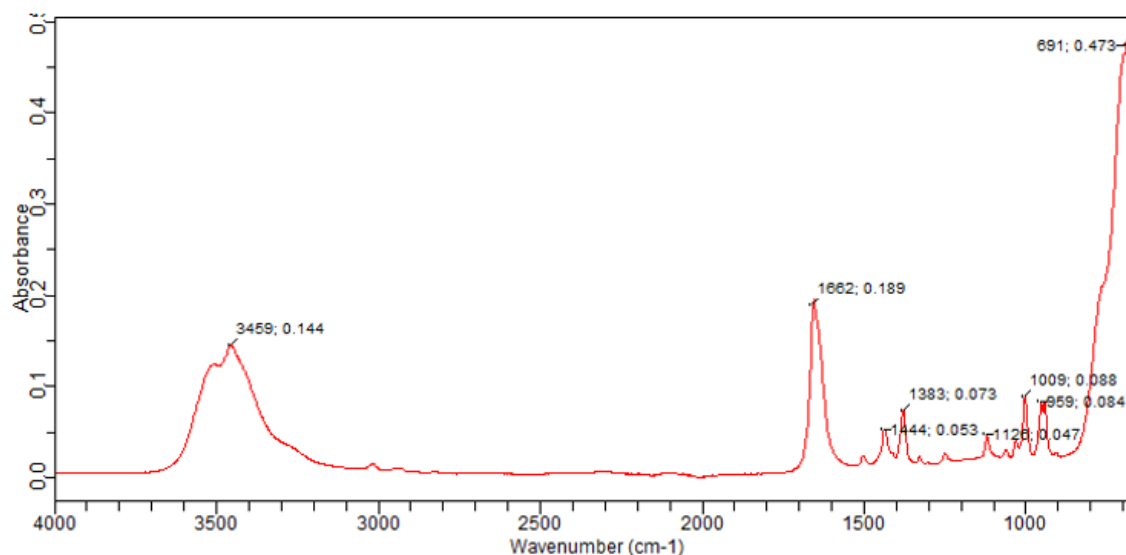


Рис. 2. ИК-спектр продуктов выветривания $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$

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 $\text{CoSiF}_6^{2-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получены в кристаллическом виде соединения I и II соответственно. Состав установлен на основе результатов химического анализа. Для установления способов координации лигандов (ДМФА и ДМСО) проведено исследование ИК спектров соединений I и II и продуктов их выветривания Ia и IIa. Отнесение частот выполнено по монографии [7]. 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), $3615\text{--}3359 \text{ см}^{-1}$ (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 $\nu_{\text{Si-F}}$ со значениями 685 см^{-1} (I), 699 см^{-1} (Ia), 702 см^{-1} (II), 696 см^{-1} (IIa). Для свободного иона $\nu_{\text{Si-F}}$ составляет 656 см^{-1} [7]. Смещение полос поглощения $\nu_{\text{C-O}}$ в низкочастотную область спектра на 40 см^{-1} (1674 см^{-1} в ДМФА [7], 1634 см^{-1} в I) и $\nu_{\text{S-O}}$ на 35 см^{-1} (1055 см^{-1} в ДМСО, 1020 см^{-1} во II) подтверждают образование связи иона 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 SiF_6^{2-} .

Выводы

1. Получены гексафторосиликаты комплексов кобальта(II) с диметилформамидом и диметилсульфоксидом составов $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSiF}_6 \cdot 5\text{ДМСО} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
2. Установленно, что связь кобальта(II) – лиганд осуществляется через O-донорные атомы диметилформамида и диметилсульфоксида.

Список литературы:

1. Гельмбольт, 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 кобальта(III) состава $[\text{Co}(\text{ДН})_2\text{Py}_2]2\text{SiF}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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. Коропча

- ну, Ю. А. Симонов, М. Гданец, О. А. Болога, Н. В. Гэрбэлэу // Координационная химия. – 2002. - №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. - №9. – С. 1445-1453.
 4. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рыс. – М.: Госхимиздат. – 1956. – 718с.
 5. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М. – Л. – Химия. – 1965. – 975с.
 6. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия кобальта/ И. В. Пятницкий. – М.: Химия. – 1965. – 262с.
 7. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир. – 1966. – 411с.