

УДК 54-386:547.497.1

Т. В. Кокшарова

Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина; tanya.koksharova@gmail.com

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезированы координационные соединения ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом. Изучены их физико-химические свойства и строение методами кондуктометрии, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, магнетохимии и дифференциально-термического анализа. Состав комплексов соответствует формулам $\text{Co(L)}_2(\text{Acac})$ и $\text{M(L)}(\text{Acac})$, где $\text{M} = \text{Cu, Ni, Zn, HL}$ – тиосемикарбазид, HAcac – ацетилацетон. Все они – неэлектролиты. Тиосемикарбазид во всех случаях депротонирован и координирован через атомы азота и серы с образованием четырехчленного цикла. Способ координации ацетилацетонат-иона при взаимодействии ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом не изменяется. Комплексы меди(II) и никеля(II) имеют плоско-квадратное, комплекс кобальта(III) – октаэдрическое строение.

Ключевые слова: тиосемикарбазид, ацетилацетонат, 3d-металлы, координационные соединения

При взаимодействии ацетилацетонатов с амидами органических кислот возможно как образование смешаннолигандных комплексов, так и образование комплексов 3d-металлов с продуктами конденсации карбонильной группы β -дикетона с аминогруппой амида. Так, комплексы с продуктами конденсации ацетилацетона с тиосемикарбазидом (HL) были выделены для меди(II) [1] и кобальта(II) [2]. А при взаимодействии ацетилацетоната никеля(II) и тиосемикарбазиды в водном ацетоне при нагревании был получен кристаллический комплекс с продуктом конденсации, а из фильтрата при охлаждении выделен комплекс NiLAcac [3]. Целью настоящей работы было исследование взаимодействия ацетилацетонатов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с тиосемикарбазидом в водной среде, а также изучение состава и строения полученных продуктов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , аммиак, ацетилацетон и тиосемикарбазид марки «ч.д.а.».

ИК-спектры снимали на приборе «Specord 75 IR», образцы готовили в виде таблеток с KBr. Электронные спектры поглощения диметилформамидных растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-18, концентрации комплексов составляли $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Измерения магнитной восприимчивости проводились с помощью метода Гуи [4]. Термогравиметрические спектры снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе в температурном интервале 20-500°C, скорость нагрева составляла 10 град/мин. В выделенных соединениях определяли содержание

металлов методом комплексонометрии [5], азота – по методу Дюма [6], серы – по методу Шенигера с взвешиванием в виде сульфата бария [6].

Исходные ацетилацетонаты металлов синтезировали взаимодействием водного раствора соли соответствующего металла с ацетилацетоном с последующим прибавлением водного раствора аммиака.

Координационные соединения ацетилацетонатов кобальта(III), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с тиосемикарбазидом синтезировали по следующим методикам.

Получение комплексов. I, II, IV. 0.91 г (0.01 моля) тиосемикарбазид растворяли при нагревании в 100 мл воды, после охлаждения прибавляли порциями при перемешивании 0.005 моль сухого ацетилацетоната соответствующего металла. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили на воздухе до постоянной массы.

III. 0.91 г (0.01 моля) тиосемикарбазид растворяли при нагревании в 100 мл воды, после охлаждения прибавляли порциями при перемешивании 0.005 моль сухого ацетилацетоната кобальта(II). Смесь оставляли стоять до окисления кобальта(II) в кобальт(III) кислородом воздуха, периодически ее перемешивая. О полноте окисления судили по достижению осадком и раствором однородного темно-коричневого окрашивания. Когда цвет осадка и раствора уже не изменялся со временем, осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили на воздухе до постоянной массы.

Результаты исследования и их анализ

Из результатов химического анализа (табл. 1) видно, что для меди(II), никеля(II) и цинка(II) реализуются соединения состава металл – тиосемикарбазид – ацетилацетонат 1 : 1 : 1, а для кобальта- 1 : 2 : 1, из чего следует, что и тиосемикарбазид, и ацетилацетонат выступают как однозарядные анионы. При этом, как и при взаимодействии с тиосемикарбазидом солей различных кислот, для кобальта происходит окисление кислородом воздуха из Co(II) в Co(III).

Анализ полученных величин молярной электропроводности в ДМФА (табл. 1) с учетом литературных данных [7] показывает, что все полученные комплексы – неэлектролиты.

Таблица 1

Результаты химического анализа, молярная электропроводность в ДМФА и цвет продуктов взаимодействия ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом

№ п/п	Соединение	M, %		N, %		S, %		Λ_{m^2} Ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	Цвет
		най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено		
I	Cu(L)(Acac)	25.7	25.3	16.2	16.6	12.5	12.6	18.0	коричневый
II	Ni(L)(Acac)	23.4	23.8	16.5	16.9	12.8	12.9	18.9	зеленовато- коричневый
III	Co(L) ₂ (Acac)	17.1	17.5	24.7	24.9	18.7	18.9	47.5	темно- коричневый
IV	Zn(L)(Acac)	25.2	25.6	16.2	16.5	12.2	12.6	28.9	кремовый

Анализ ИК спектров (табл. 2) показывает, что для всех полученных комплексов по сравнению со спектром свободного тиосемикарбазида полоса поглощения «тиоамид II» повышает свою частоту без изменения интенсивности. Полоса «тиоамид III» до такой степени уменьшает свою интенсивность, что становится вовсе неразличимой. Частота полосы «тиоамид IV» понижается. Полоса «тиоамид I» перекрывается с полосами колебаний ацетилацетонат-аниона. Согласно литературным данным [8], подобное изменение тиоамидных полос соответствует бидентатной координации тиосемикарбазида с участием атомов серы и азота. В спектрах всех комплексов в области около 2100 см^{-1} наблюдаются очень сильные полосы поглощения, которые, как было показано нами ранее [9-11], обусловлены образованием четырехчленного цикла с участием атомов азота и серы, причем тиосемикарбазид депротонирован. Полосы поглощения в ИК спектрах, обусловленные колебаниями ацетилацетонат-иона, для исходных ацетилацетонатов 3d-металлов и их комплексов с тиосемикарбазидом весьма близки. В табл. 3 в качестве примера приведены соответствующие полосы для ацетилацетоната меди(II) [12] и его тиосемикарбазидного комплекса. Следовательно, при взаимодействии ацетилацетонатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом способ координации ацетилацетонат-иона не изменяется.

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах тиосемикарбазида и продуктов его взаимодействия с ацетилацетонатами 3d-металлов

Соединение	$\nu(\text{NCS})$	Тиоамидные полосы			
		I	II	III	IV
HL	-	1530	1315	1000	800
Cu(L)(Acac)	2090	*	1347	-	770
Ni(L)(Acac)	2105	*	1335	-	730
$\text{Co(L)}_2(\text{Acac})$	2100	*	1350	-	775
Zn(L)(Acac)	2090	*	1340	-	765

*Тиоамидные полосы перекрываются с полосами поглощения ацетилацетонат-иона

Положение полос в электронных спектрах синтезированных соединений (табл. 4) соответствует плоско-квадратному строению комплексов меди(II) и никеля(II) и октаэдрическому строению комплекса кобальта(III) [13]. Эти предположения подтверждают и данные измерения магнитных моментов. Для Cu(L)(Acac) $\mu_{\text{эф}} = 1.8$ М.Б., комплексы никеля(II), цинка(II) и кобальта(III) диамагнитны.

Из данных термогравиметрии (табл. 5) видно, что лишь для медного комплекса первые два эффекта на термогравиграммах являются эндотермическими, все остальные эффекты экзотермические, что соответствует разрыву химических связей в комплексах с одновременным выгоранием органической части молекулы. В зависимости от катиона-комплексобразователя по термической устойчивости полученные комплексы можно расположить в ряд:



Таблица 3

Полосы поглощения (см⁻¹) ацетилацетонат-иона в ИК-спектре ацетилацетоната меди(II) и его комплекса с тиосемикарбазидом

Cu(Acac) ₂	Cu(L)(Acac)	Отнесение
1577	1585	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
1552	1540	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
1413	1410	$\delta_d(\text{CH}_3)$
1353	1360	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1274	1280	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1189	1200	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1019	1030	$\rho(\text{CH}_3)$
936	950	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
780	800	$\pi(\text{CH})$
684	700	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \text{деформация кольца} + \nu(\text{MO})$
653	660	$\pi(\text{CH}_3-\text{CCO})$
612	615	деформация кольца + $\nu(\text{MO})$

Таблица 4

Параметры электронных спектров тиосемикарбазидных комплексов ацетилацетонатов 3d-металлов (ДМФА, C_m = 1·10⁻³ моль/л)

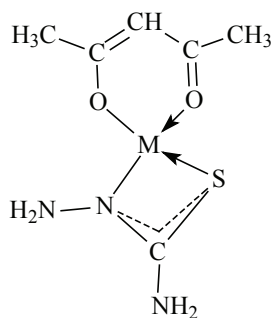
Соединение	ν , см ⁻¹	Отнесение
Cu(L)(Acac)	17000	
Ni(L)(Acac)	23000 16600	ν_3 ν_1
Co(L) ₂ (Acac)	18500	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_2$

Таблица 5

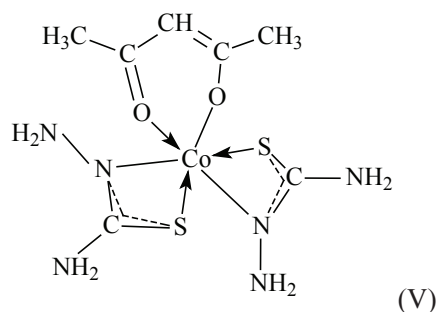
Результаты дериватографических исследований термической устойчивости тиосемикарбазидных комплексов ацетилацетонатов 3d-металлов

Соединение	Эндоэффекты		Экзоэффекты		Общая убыль массы, %
	t, °C	Δm , %	t, °C	Δm , %	
Cu(L)(Acac)	135-168(150) 220-260(248)	11.7 18.3	435-500	11.7	63.3
Ni(L)(Acac)			180-225(200) 260-345(310) 438-500	12.5 15.8 28.3	70.0
Co(L) ₂ (Acac)			108-330(303) 420-500(480)	40.0 13.3	73.3
Zn(L)(Acac)			172-212(200) 450-500	9.3 10.0	57.1

Проведенные исследования позволяют приписать синтезированным координационным соединениям следующее строение.



M = Cu (I), Ni(II), Zn(IV)



(V)

Литература

1. Dey K., Sen S.K. Reactions of metal β -diketonates. Part II. Reactions of bis(acetylacetonato) copper(II) dihydrate with chelating ligands containing at least one amino group // Indian J. Chem. – 1979. – Vol. A17, N 2. – P. 137-141.
2. Dey K., Sen S.K., Bhak J.K. Reactions of metal β -diketonates. III. Reactions of bis(acetylacetonato) cobalt(II) with chelating ligands // J. Indian Chem. Soc. – 1979. – Vol. 56, N 8. – P. 833-835.
3. Dey K., Sen S.K. Reactions of metal β -diketonates. I. Reactions of bis(acetylacetonato) nickel(II) with chelating ligands // J. Indian Chem. Soc. – 1977. – Vol. 54, N 5. – P. 447-450.
4. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. – 302 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. – 255 с.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. – 224 с.
7. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem Revs. – 1971. – Vol. 7. – P. 81-122.
8. Singh B., Singh R., Chaudhary R.V., Thakur K.P. Thioamide bands and nature of bonding in transition metal complexes of ligands having a thioamide group // Indian J. Chem. – 1973. – Vol. 11, N 2. – P. 174-177.
9. Кокишарова Т.В. Взаимодействие глицинатов и глицилглицинатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 10. – С. 1644-1648.
10. Кокишарова Т.В. Взаимодействие никотинатов и изоникотинатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 2. – С. 287-293.
11. Кокишарова Т.В., Курандо С.В., Стоянова И.В. Координационные соединения салицилатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 9. С. – 1422-1426.
12. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 445 с.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987. – 445 с.

Стаття надійшла до редакції 14.03.14

Т. В. Кокшарова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
tanya.koksharova@gmail.com

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ
3D-МЕТАЛІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ**

Резюме

Синтезовано координаційні сполуки ацетилацетонатів 3d-металів з тіосемікарбазидом. Вивчені їхні фізико-хімічні властивості та будова методами кондуктометрії, ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії, магнетохімії та диференційно-термічного аналізу. Склад комплексів відповідає формулам $Co(L)_2(Acac)$ і $M(L)(Acac)$, де $M = Cu, Ni, Zn, HL$ – тіосемікарбазид, $HAcac$ – ацетилацетон. Усі вони – неелектроліти. Тіосемікарбазид у всіх випадках депротонований і координований через атоми азоту та сірки з утворенням чотиричленного циклу. Спосіб координації ацетилацетонат-іона при взаємодії ацетилацетонатів 3d-металів з тіосемікарбазидом не змінюється. Комплекси міді(II) та нікелю(II) мають плоско-квадратну, комплекс кобальту(III) – октаедричну будову.

Ключові слова: тіосемікарбазид, ацетилацетонат, 3d-метали, координаційні сполуки

T. V. Koksharova

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
tanya.koksharova@gmail.com

**COORDINATION COMPOUNDS OF 3D-METALS
ACETYLACETONATES WITH THIOSEMICARBAZIDE**

Summary

Coordination Compounds of 3d-Metals acetylacetonates with Thiosemicarbazide were synthesized. Their physical and chemical properties and structure were studied by conductometry, IR spectroscopy, electronic spectroscopy, magnetochemistry and thermogravimetric studies. The complexes compositions correspond to the formulas $Co(L)_2(Acac)$ and $M(L)(Acac)$, where $M = Cu, Ni, Zn, HL$ is thiosemicarbazide, $HAcac$ is acetylacetonate. All of them are nonelectrolytes. Thiosemicarbazide is deprotonated and coordinated through the nitrogen and sulphur atoms with the formation of four-membered ring in all cases. Acetylacetonate co-ordination mode does not change at acetylacetonates with Thiosemicarbazide interaction. Copper(II) and nickel(II) complexes have square-planar structure, and cobalt(III) complex is octahedral.

Keywords: thiosemicarbazide, acetylacetonate, 3d-metals, complexes