

УДК 546.562-386:547.497

**Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. Э. Самбурский, Н. А. Баранов**Одесский национальный университет,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДНЫХ СОЛЕЙ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ  
С 4-ФЕНИЛСЕМИКАРБАЗИДОМ**

Синтезированы комплексы хлорида, нитрата, сульфата, валерата, бензоата, оксалата и фталата меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии и термогравиметрии.

**Ключевые слова:** 4-фенилсемикарбазид, медь, координационные соединения, соли

Ранее [1] нами были получены комплексы хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом и проведено их сравнение с известными из литературы [2] соответствующими перхлоратными комплексами. Установлено, что для нитратных соединений число координированных молекул 4-фенилсемикарбазида выше, чем для хлоридных и перхлоратных. Представляет интерес проследить, зависят ли координационные возможности по отношению к данному лиганду и для солей с другими анионами неорганических и органических кислот. Целью настоящей работы было исследование взаимодействия сульфата, валерата (соль насыщенной монокарбоновой кислоты), бензоата (соль аренмонокарбоновой кислоты), оксалата (соль насыщенной дикарбоновой кислоты) и фталата (соль арендикарбоновой кислоты) меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом (L), а также изучение состава и строения полученных продуктов.

**Материалы и методы исследования**

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений использовали хлорид и сульфат меди(II), гидроксид натрия, валериановую, бензойную, щавелевую, фталевую кислоты и 4-фенилсемикарбазид марки «ч.д.а.».

ИК-спектры снимали на приборе Perkin-Elmer SPECTRUM BX II FT-IR, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Термогравиметрии снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. В выделенных соединениях определяли содержание металлов методом комплексонометрии [3], азота — по методу Дюма [4].

Координационные соединения хлорида, нитрата, сульфата, валерата, бензоата, оксалата и фталата меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом синтезировали по следующим методикам.

**Получение комплексов. I.** 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплomu раствору прибавляли 0.855 г (0.005 моль) сухого  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Уже от первой порции получалась кремообразная масса зеленого цвета. После прибавления всей навески

соли к смеси постепенно прибавляли 40 мл воды и снова перемешивали полученный осадок.

**II.** 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. 1.21 г (0.005 моль)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 10 мл воды. Порциями при перемешивании прибавляли водный раствор соли к спиртовому раствору лиганда. От первой порции раствор зеленел, затем мутнел. После прибавления всей навески соли появлялся осадок цвета морской волны, который оставляли для созревания на сутки.

**III.** 0.755 г L (0.005 моль) растворяли в 15 мл кипящей воды. 1.25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.005 моль) растворяли в 10 мл теплой воды. Порциями при перемешивании прибавляли раствор соли к раствору лиганда. После прибавления всей навески соли получалась кремообразная масса бледно-зеленого цвета.

**IV.** 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплomu раствору прибавляли 0.755 г (0.0025 моль) сухого валерата меди(II). Каждая порция соли сразу превращалась в мелкодисперсный осадок горохового цвета. После прибавления всей навески соли получалась смесь горохового цвета с консистенцией молока, к которой постепенно прибавляли 50 мл воды, перемешивали, оставляли для созревания на сутки.

**V.** 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплomu раствору прибавляли 0.855 г (0.0025 моль) сухого бензоата меди(II). Каждая порция соли сразу превращалась в мелкодисперсный осадок горохового цвета, но после прибавления всей навески часть бензоата меди(II) оставалась непрореагировавшей. Смесь перемешивали на магнитной мешалке до достижения осадком однородности. Получалась смесь горохового цвета с консистенцией молока, к которой постепенно прибавляли 50 мл воды, перемешивали, оставляли для созревания на сутки.

**VI.** 0.755 г L (0.005 моль) растворяли в 20 мл кипящей воды. Порциями при перемешивании к горячему раствору прибавляли 0.40 г (0.0025 моль) сухого оксалата меди(II). Каждая порция сразу растворялась и выпадал хлопьевидный осадок зеленовато-голубого цвета. Оставляли для охлаждения и созревания осадка на 2 часа.

**VII.** 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплomu раствору прибавляли 0.615 г (0.0025 моль) сухого фталата меди(II). Каждая порция соли сразу превращалась в творожистую массу бирюзово-голубого цвета. После прибавления всей навески соли получалась кремообразная масса, к которой постепенно прибавляли 40 мл воды и снова перемешивали.

Все полученные осадки I–VII отфильтровывали через фильтр Шотта, тщательно промывали водой и сушили в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  до постоянной массы.

### Результаты исследования и их анализ

Результаты химического анализа синтезированных соединений, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что анион взятой для синтеза соли оказывает влияние на количество координированных медью молекул 4-фенилсемикарбазида. Для нитрата и фталата реализуются комплексы состава  $\text{Cu} : \text{L} 1 : 3$ , тогда как во всех остальных исследованных случаях — 1 : 2. Возможно, что и для нитрата, и для фталата большее число координированных молекулярных лигандов обусловлено меньшей склонностью к координации ацидолигандов, в результате чего последние оказываются вытесненными во внешнюю сферу, а 4-фенилсемикарбазид

имеет возможность занять большее число координационных мест во внутренней сфере по сравнению с комплексами, содержащими другие ацидолиганды.

Таблица 1

Результаты химического анализа и цвет комплексов солей меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом

№ п/п	Соединение	М, %		N, %		Цвет
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	[CuL <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	14.9	14.6	19.1	19.2	темно-зеленый
II	[CuL <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.0	10.0	24.1	24.0	темно-зеленый
III	[CuL <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	14.3	13.9	18.1	18.2	грязно-зеленый
IV	[CuL <sub>2</sub> ](Val) <sub>2</sub>	11.7	11.3	14.4	14.8	зеленый
V	[CuL <sub>2</sub> ](Benz) <sub>2</sub>	10.9	10.5	13.9	13.8	гороховый
VI	[CuL <sub>2</sub> Ox]	14.5	14.1	18.1	18.5	зеленовато-голубой
VII	[CuL <sub>3</sub> ]Ft	9.1	9.4	18.4	18.5	серо-зеленый

Отнесение основных полос поглощения в ИК спектрах 4-фенилсемикарбазида и его комплексов (табл. 2) сделано на основе литературных данных [5–7] о координационных соединениях незамещенного семикарбазида. Важнейшими полосами в спектре свободного 4-фенилсемикарбазида являются очень сильная полоса в области 1700 см<sup>-1</sup>, связанная с колебаниями  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , и средняя по интенсивности полоса в области 1550 см<sup>-1</sup>, обусловленная колебаниями  $\nu(\text{CN})$ . Для всех комплексов при комплексообразовании первая полоса понижается, а вторая повышается. При этом в случае оксалатного комплекса величины сдвигов указанных полос существенно меньше, чем для всех остальных соединений. Это позволяет предположить бидентатную координацию 4-фенилсемикарбазида через атом кислорода и атом азота гидразинового остатка для большинства комплексов и монодентатную только через кислород для оксалата.

Согласно [8], для свободного нитрат-иона характерна полоса при 1390 см<sup>-1</sup> (валентное колебание  $\nu_3$ ), которая у координированного нитрат-иона должна расщепляться на две полосы. Для нитратного соединения полоса около 1385 см<sup>-1</sup> является вообще наиболее интенсивной во всем ИК спектре, что свидетельствует в пользу внешнесферного характера иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

В ИК спектре сульфатного комплекса нет новых по сравнению со спектром 4-фенилсемикарбазида полос в области 970–995 и 438–462 см<sup>-1</sup>, которые должны проявляться в том случае, когда сульфат-ион координирован к иону металла [8]. Следовательно, следует предполагать внешнесферный характер сульфат-аниона.

Карбоксилат-анионы, как правило, координированы с ионами металлов бидентатно. Отщепление протона от карбоксильной группы карбоновой кислоты приводит к тому, что атомы кислорода становятся равноценными. При этом в ИК спектрах исчезают полосы карбонильного поглощения и появляются две новые полосы в области 1550–1610 см<sup>-1</sup> и 1300–1400 см<sup>-1</sup> (антисимметричные и симметричные колебания группы COO<sup>-</sup>) [8]. Нарушение равноценности связей в группе COO<sup>-</sup> в результате образования из простых карбоксилатов смешаннолигандных координационных соединений должно было бы привести к возрастанию разности частот поглощения  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . В ИК спектрах полученных нами соединений карбоксилатов меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом, за исклю-

чением оксалатного, происходит не увеличение, а уменьшение разности частот поглощения  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , т.е. величины  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  являются отрицательными. Следовательно, есть основания полагать, что в данном случае происходит даже некоторое выравнивание связей в карбоксилат-анионах. Такая картина вероятнее всего обусловлена тем, что анионы в результате взаимодействия исходных солей с 4-фенилсемикарбазидом оказываются вовсе не связанными с медью, что соответствует их вытеснению во внешнюю сферу координационных соединений. Ранее [9] нами был получен комплекс никеля(II) с тиосемикарбазидом со фталат-анионом во внешней сфере, для которого величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  составляла  $-15 \text{ см}^{-1}$ , причем внешнесферный характер аниона был подтвержден кондуктометрически. В случае оксалатного комплекса величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  вообще не претерпевает изменений, что, очевидно, свидетельствует о сохранении симметрии оксалат-аниона в результате образования комплекса с 4-фенилсемикарбазидом. Авторы [10] считают подтверждением мостикового характера оксалат-иона в комплексе оксалата меди(II) с бис(2-пиридилкарбонил)амид-анионом наличие в ИК спектре полос поглощения  $\nu_{as}(\text{CO})$  при  $1640 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta(\text{OCO})$  при  $790 \text{ см}^{-1}$ . В нашем случае присутствуют соответствующие полосы поглощения при  $1641$  и  $796 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет также считать оксалат-анион мостиковым. Для бидентатной координации оксалат-аниона без образования мостика, согласно [11], следовало бы ожидать присутствия в ИК спектре полосы чуть выше  $1700 \text{ см}^{-1}$ , относимой к некоординированной группе CO оксалат-аниона, чего в нашем случае не наблюдается.

Таблица 2

Данные ИК спектров 4-фенилсемикарбазид и его комплексов с солями меди(II)

Соединение	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$
L	3359, 3339, 3304, 3261	1700	1550	1650, 1620				
$[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2$	3443, 3334, 3224	1670	1575	1650				
$[\text{CuL}_3](\text{NO}_3)_2$	3450, 3244	1670	1585	1630, 1605				
$[\text{CuL}_2]\text{SO}_4$	3227, 3102, 3028	1664	1593	1620				
$\text{Cu}(\text{Val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					1587	1417	170	
$[\text{CuL}_2](\text{Val})_2$	3435, 3306	1670	1560	1649	1597	1448	149	-21
$\text{Cu}(\text{Benz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					1591	1434	157	
$[\text{CuL}_2](\text{Benz})_2$	3311, 3059	1680	1567	1649	1598	1447	151	-6
$\text{Cu}(\text{Ox}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$					1660	1433	227	

Окончание таблицы 2

Соединение	$\nu$ (NH)	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (CN)	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )	$\nu_{as}$ (COO <sup>-</sup> )	$\nu_s$ (COO <sup>-</sup> )	$\Delta\nu$ (COO <sup>-</sup> )	$\Delta\Delta\nu$ (COO <sup>-</sup> )
[CuL <sub>2</sub> Ox]	3440, 3369, 3304, 3250, 3180	1690	1558	1660 плечо	1641	1414	227	0
Cu(Ft)·H <sub>2</sub> O					1530	1410, 1350	120, 180	
[CuL <sub>3</sub> ]Ft	3222	1671	1595	1617	1560	1446, 1406	114, 154	-6, -26

Анализ данных термогравиметрии (табл. 3) показывает, что анионы оказывают довольно существенное влияние на ход термолитиза. Для хлоридного соединения термическое разложение начинается с эндоэффекта, сопровождающегося заметной потерей массы, тогда как для остальных комплексов первая стадия термолитиза является экзотермической. Для нитратного, сульфатного и валератного соединений до 500°C наблюдаются по два экзоэффекта, для фталатного — три экзоэффекта. Можно предполагать, что для бензоатного и оксалатного соединений начальные стадии термолитиза являются сходными, поскольку первым эффектом является экзотермический, а вторым — эндотермический, причем соответствующие температуры обоих эффектов довольно близки и для бензоата, и для оксалата. Термическая устойчивость координационных соединений меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом показывает зависимость и от стехиометрии. Комплексы состава M : L = 1 : 2 являются несколько более устойчивыми, чем комплексы состава 1 : 3.

Таким образом, синтезированным координационным соединениям меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом можно приписать следующие координационные узлы: CuO<sub>4</sub> для оксалатного соединения (VI), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> для нитратного (II) и фталатного (VII) и Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> для остальных соединений (I, III–V).

Таблица 3

Результаты термогравиметрического анализа комплексов солей меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом

Соединение	Эндоэффекты		Экзоэффекты		Общая убыль массы, %
	t, °C	$\Delta m$ , %	t, °C	$\Delta m$ , %	
[CuL <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	125-220(180)	24.7	220-440(360)	35.8	63.7
[CuL <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			87-367(205) 367-470(430)	50.3 20.6	80.0
[CuL <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>			138-218(185) 248-400(310)	42.3 14.4	59.4
[CuL <sub>2</sub> ](Val) <sub>2</sub>			170-260(215) 260-443(380)	41.0 20.5	78.8
[CuL <sub>2</sub> ](Benz) <sub>2</sub>	250-362(280)	18.9	155-245(183) 362-440(408)	33.4 3.8	61.6
[CuL <sub>2</sub> Ox]	210-248(235)	23.7	150-210(178) 248-320(290)	22.2 23.7	77.8
[CuL <sub>3</sub> ]Ft			100-150(120) 190-250(230) 260-462(385)	22.9 17.8 39.0	85.9

## Литература

1. Кокшарова Т. В., Самбурский С. Э. Координационные соединения хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом // Вісник Одеського національного університету. «Хімія». — 2007. — Т. 12, № 1. — С.
2. Савельева З. А., Ларионов С. В. Комплексные соединения никеля, кобальта, меди с 4-фенилсемикарбазидом и 4-фенилтиосемикарбазидом // Ж. неорган. химии. — 1991. — Т. 36. — № 1. — С. 83–87.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 255 с.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. — 224 с.
5. Комплексы меди с этилендиамином и семикарбазидом, содержащие гексанитрокобальтат(3-)-ион / З. А. Савельева, Е. Г. Богуславский, Л. А. Шелудякова, С. В. Ларионов // Изв. СО АН СССР. Хим. н. — 1990. — № 2. — С. 38–44.
6. Кристаллическая и молекулярная структура  $Zn(H_2NNHCONH_2)Cl_2$  и  $ZnCl_2 \cdot 2(H_2NCONHNH_2 \cdot HCl)$  / Е. Б. Чуланова, А. Токтомаматов, Б. Мурзубраимов, А. И. Гусев // Коорд. химия. — 1988. — Т. 14. — № 4. — С. 519–523.
7. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R. Some copper complexes of semicarbazide // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1968. — Vol. 30. — N 7. — P. 1865–1871.
8. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. — М.: В. школа, 1985. — 455 с.
9. Кокшарова Т. В., Присяжнюк А. И. Комплексные соединения карбоксилатов никеля(II) с тиосемикарбазидом // Укр. хим. ж. — 1989. — Т. 55, № 12. — С. 1244–1247.
10. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of chromato-, sulfato-, and oxalato-bridged dinuclear copper(II) complexes / M. L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve // Inorg. Chim. Acta. — 2000. — Vol. 300–302. — P. 846–854.
11. Preparation, crystal structures and spectroscopic characterization of oxalate copper(II) complexes containing the nitrogen ligands 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and di(2-pyridyl)sulfide / D. M. De Faria, M. I. Yoshida, C. V. Pinheiro, K. J. Guedes, K. Krambrock, R. Diniz, L. F. C. De Oliveira, F. C. Machado // Polyhedron. — 2007. — V. 26. — N 15. — P. 4525–4532.

### Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. Э. Самбурский, М. О. Баранов

Одесский национальный университет,  
кафедра неорганической химии та химической экологии,  
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026, Украина

#### КООРДИНАЦИОННЫЕ СПОЛУКИ РАЗНЫХ СОЛЕЙ МИДИ(II) С 4-ФЕНИЛСЕМИКАРБАЗИДОМ

##### Резюме

Синтезировано комплексы хлориду, нитрату, сульфату, валерату, бензоату, оксалату та фталату меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом. Добути сполуки охарактеризовані методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії та термогравіметрії.

**Ключові слова:** 4-фенилсемикарбазид, мідь, координаційні сполуки, солі.

### T. V. Koksharova, I. S. Gritsenko, S. E. Samburskiy, M. O. Baranov

Odessa National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

#### VARIOUS COPPER(II) SALTS COMPLEXES WITH 4-PHENYLSEMICARBAZIDE

##### Summary

The complexes of copper(II) chloride, nitrate, sulphate, valerate, benzoate, oxalate, phthalate with 4-phenylsemicarbazide have been synthesized. The compounds obtained have been characterized by chemical analysis, IR spectra and thermogravimetry methods.

**Keywords:** 4-phenylsemicarbazide, copper, complexes, salts.

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>