

УДК 546.562-386:547.497

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. Э. Самбурский, Н. А. БарановОдесский 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 CaCl_2 до постоянной массы.

Результаты исследования и их анализ

Результаты химического анализа синтезированных соединений, представленные в табл. I, 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 ₂]Cl ₂	14.9	14.6	19.1	19.2	темно-зеленый
II	[CuL ₃](NO ₃) ₂	10.0	10.0	24.1	24.0	темно-зеленый
III	[CuL ₂]SO ₄	14.3	13.9	18.1	18.2	грязно-зеленый
IV	[CuL ₂](Val) ₂	11.7	11.3	14.4	14.8	зеленый
V	[CuL ₂](Benz) ₂	10.9	10.5	13.9	13.8	гороховый
VI	[CuL ₂ Ox]	14.5	14.1	18.1	18.5	зеленовато-голубой
VII	[CuL ₃]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⁻¹, связанная с колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$, и средняя по интенсивности полоса в области 1550 см⁻¹, 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⁻¹ (валентное колебание ν_3), которая у координированного нитрат-иона должна расщепляться на две полосы. Для нитратного соединения полоса около 1385 см⁻¹ является вообще наиболее интенсивной во всем ИК спектре, что свидетельствует в пользу внешнесферного характера иона NO₃⁻.

В ИК спектре сульфатного комплекса нет новых по сравнению со спектром 4-фенилсемикарбазида полос в области 970–995 и 438–462 см⁻¹, 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⁻¹ и 1300–1400 см⁻¹ (антисимметричные и симметричные колебания группы COO⁻) [8]. Нарушение равноценности связей в группе COO⁻ 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 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 см^{-1} и $\delta(\text{OCO})$ при 790 см^{-1} . В нашем случае присутствуют соответствующие полосы поглощения при 1641 и 796 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 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	ν (NH)	ν (C=O)	ν (CN)	δ (NH ₂)	ν_{as} (COO ⁻)	ν_s (COO ⁻)	$\Delta\nu$ (COO ⁻)	$\Delta\Delta\nu$ (COO ⁻)
[CuL ₂ Ox]	3440, 3369, 3304, 3250, 3180	1690	1558	1660 плечо	1641	1414	227	0
Cu(Ft)·H ₂ O					1530	1410, 1350	120, 180	
[CuL ₃]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: CuO₄ для оксалатного соединения (VI), Cu(NO₃)₃ для нитратного (II) и фталатного (VII) и Cu(NO₂)₂ 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	Δm , %	t, °C	Δm , %	
[CuL ₂]Cl ₂	125-220(180)	24.7	220-440(360)	35.8	63.7
[CuL ₃](NO ₃) ₂			87-367(205) 367-470(430)	50.3 20.6	80.0
[CuL ₂]SO ₄			138-218(185) 248-400(310)	42.3 14.4	59.4
[CuL ₂](Val) ₂			170-260(215) 260-443(380)	41.0 20.5	78.8
[CuL ₂](Benz) ₂	250-362(280)	18.9	155-245(183) 362-440(408)	33.4 3.8	61.6
[CuL ₂ Ox]	210-248(235)	23.7	150-210(178) 248-320(290)	22.2 23.7	77.8
[CuL ₃]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.