

УДК 541.49:546.733:547.496

М. В. Хитрич, І. Й. СейфуллінаОдеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА ТРИС(ДИТІОКАРБАМАТІВ) КОБАЛЬТУ(III)

Синтезовані та досліджені методами хімічного і рентгенофазового аналізу, мас-спектрометрії, ІЧ- і електронної спектроскопії, магнетохімії та термогравіметрії трис(дитіокарбамати) кобальту(III) $\text{Co}(\text{RR}'\text{NCS}_2)_3$, де $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_6$. Виділені сполуки являються низькоспіновими октаедричними комплексами кобальту(III) з бідентатною координацією дитіокарбаматних лігандів через атоми сірки.

Ключові слова: дитіокарбамат, кобальт, тіурамдисульфід, синтез, будова

Висока реакційна здатність, унікальні властивості і простота синтезу похідних дитіокарбамінових кислот ($\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{SH}$) зумовили їх широке практичне використання в аналітичній хімії, органічному синтезі, флотації, при вулканізації каучуків, в якості хелатних полімерів, інсектофунгіцидів, протекторів радіаційного захисту, медицині, біології, техніці [1].

Підвищена зацікавленість до дитіокомплексів кобальту зумовлена насамперед можливістю одержувати різноманітні сполуки, в яких кобальт проявляє ступінь окислення II, III і IV. Відомо, що дитіокарбамати кобальту(II) $\text{Co}(\text{R}_2\text{dtc})_2$ спонтанно окислюються до кобальту(III) [2]. Це спостерігається в розведених метанольних розчинах навіть в атмосфері водню [3]. Стабілізувати ступінь окислення II вдається, якщо ввести об'ємні замісники біля атому азоту. Так, були отримані парамагнітні чотирьохкоординаційні комплекси $\text{Co}(\text{R}_2\text{dtc})_2$, де $\text{R}_2 =$ піперидин-, тіоморфолін-4-, N-метилпіперазин- [4].

Окислювальний потенціал процесу $\text{Co}(\text{R}_2\text{dtc})_3 \leftrightarrow \text{Co}(\text{R}_2\text{dtc})_3^+ + e^-$ найбільший серед елементів першого перехідного ряду [5]. Але, незважаючи на це, авторам роботи [6] вдалося при пропусканні BF_3 через розчини дитіокарбаматів кобальту(III) виділити парамагнітні комплекси кобальту(IV) $[\text{Co}(\text{R}_2\text{dtc})_3]\text{BF}_4$. При використанні подібної методики [7] здобути діамагнітні димери кобальту(III) $[\text{Co}_2(\text{R}_2\text{dtc})_5]\text{BF}_4$. В роботі [8] визначена структура тетрагонально-пірамідального комплексу $\text{NOC}(\text{Me}_2\text{dtc})_2$ з NO-групою в вершині.

Таким чином, можливість синтезу дитіокарбаматів кобальту з різноманітним складом, будовою, окислювальним станом центрального іону привернули нашу увагу до даного класу сполук.

Метою цієї роботи були синтез і дослідження різними фізико-хімічними методами складу та будови дитіокарбаматів кобальту(III) для подальшого вивчення окислювально-відновних реакцій з їх участю. Оскільки, властивості комплексів $\text{Co}(\text{RR}'\text{NCS}_2)_3$ визначаються не тільки наявністю функціональної групи $\text{C}(\text{S})\text{S}$, але і природою та будовою замісників біля атому азоту, для дослідження були вибрані такі замісники: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ (Me), C_2H_5 (Et), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (n-Pr), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (n-Bu); $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ (pip), $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (morph), $(\text{CH}_2)_6$ (hmi).

Матеріали і методи

Дитіокарбамати натрію здобували взаємодією еквімолярних кількостей відповідного аміну, сірковуглецю і гідроксиду натрію в холодному водному розчині [1].

Тіурамдисульфід синтезували окисненням водних розчинів дитіокарбаматів натрію, використовуючи в якості окисника $K_3[Fe(CN)_6]$ [9].

Синтез трис(дитіокарбаматів) кобальту(III) здійснювали двома методами. По першому методу, до водного розчину відповідного дитіокарбамату натрію додавали водний розчин хлориду кобальту(II) до утворення темно-зеленого осаду. Одержані осадки відфільтровували, промивали водою, висушували.

По другому методу, до хлороформного розчину відповідного тіурамдисульфиду додавали розчин хлориду кобальту(II) в ацетонітрилі. Після відділення осадків блакитного кольору фільтрати випаровували до початку кристалізації темно-зелених продуктів. Утворені речовини відфільтровували, промивали ацетоном, висушували. Очистку виділених в обох випадках сполук здійснювали в екстракторі Сокслета, використовуючи в якості розчинника хлороформ.

Склад сполук встановлювали за результатами хімічного аналізу: кобальт визначали комплексометричним титруванням ЕДТА [10], сірку і хлор – по методу Шенігера, азот – по методу Дюма [11].

Дифрактограми зразків отримували на дифрактометрі “Дрон-3” з CoKa-випромінюванням і Fe-фільтром.

Мас-спектри електронного удару знімали на приладі МХ-1320 шляхом прямого вводу проби в область іонізації при температурі випаровування 100-150 °С, температурі іонізаційної камери 150-170 °С і енергії іонізації 70 еВ.

ІЧ-спектри синтезованих комплексів (таблетки з бромідом калію) реєстрували на спектрофотометрі “Perkin-Elmer 580-B” у зоні 200-4000 cm^{-1} .

Спектри дифузного відбивання записували на спектрофотометрі “Shimadzu MPS-50L” (4000-30000 cm^{-1}) з приставкою дифузного розсіювання.

Електронні спектри поглинання хлороформних розчинів знімали на спектрофотометрі “Specord M40” в кварцевих кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм.

Магнітну сприйнятливість вимірювали при кімнатній температурі методом Гуї.

Дериватограми знімали на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей в інтервалі температур 20-1000 °С в статичній повітряній атмосфері. Наважки зразків (100 мг) брали в платинових тарілочках. Нагрівання проводили зі швидкістю 5 К/хв. Чутливість ДТА і ДТГ складала 1/5 максимальної чутливості.

Результати досліджень

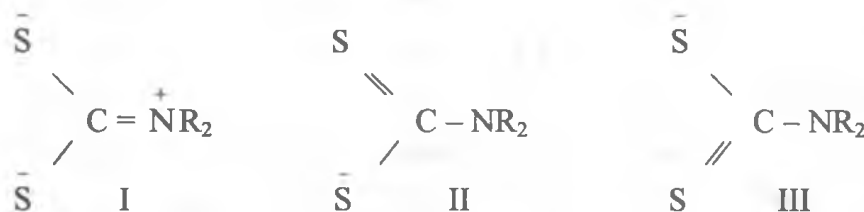
Синтезовані комплекси представляють собою кристалічні порошки темно-зеленого кольору, добре розчинні в хлороформі, бензолі, ацетоні, гірше в етанолі, не розчинні в воді. За даними елементного аналізу виділеним сполукам відповідає склад: $Co(RR'NCS_2)_3$, де $R = R' = Me, Et, n-Pr, n-Bu$; $R, R' = pip, hmi$. Морфоліндитіокарбамат кобальту(III) кристалізується із хлороформного розчину у вигляді сольвату $Co(morphdte)_3 \cdot CHCl_3$. Аналогічні сольвати $Co(morphdte)_3 \cdot CH_2Cl_2$ і $Co(morphdte)_3 \cdot 2C_6H_6$ з однаковими координаційними вузлами CoS_6 описані в літературі [12, 13].

Ідентичність значень міжплощинних відстаней і інтенсивностей ліній на дифрактограмах добутих різними методами дитіокарбаматів кобальту(III) вказує на те, що при взаємодії хлориду кобальту(II) як з дитіокарбаматами натрію, так і з тіурамдисульфідами утворюються одні і ті ж самі продукти.

Мас-спектри всіх виділених сполук містять піки молекулярних іонів (табл.). Дисоціаційна іонізація комплексів (рис.) протікає в основному шляхом послідовного відщеплення дитіокарбаматних лігандів і (або) атомів сірки. Основні процеси фрагментації всіх хелатів $\text{Co}(\text{RR}'\text{dtc})_3$ включають викид дитіокарбаматного ліганду з утворенням інтенсивного піку $[\text{Co}(\text{RR}'\text{dtc})_2]^+$. Іншою важливою особливістю фрагментації вказаних сполук являються викиди S , S_2 , SCNR_2 із $[\text{M}]^+$ і $[\text{Co}(\text{RR}'\text{dtc})_2]^+$.

ІЧ-спектри дитіокарбаматів кобальту(III) досить складні. При їх інтерпретації головна увага була приділена смугам поглинання в зонах $1450\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ і $950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, які зв'язані в основному з вкладами $\gamma(\text{C-N})$ і $\gamma(\text{C=S})$, відповідно. Саме ці дві зони, а також сильне поглинання при $360\text{--}365\text{ см}^{-1}$, яке обумовлене $\gamma(\text{Co-S})$, являються найбільш цінними при розгляданні електронних і структурних характеристик цих сполук.

Теоретично будову дитіокарбаматного ліганду можна представити у вигляді трьох однаково імовірних канонічних структур, які відрізняються протяжністю і кратністю зв'язку C-N:



Сильне характерне поглинання при $1490\text{--}1525\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах дитіокарбаматів кобальту(III) лежить між $\gamma(\text{C=N})$ ($1640\text{--}1690\text{ см}^{-1}$) і $\gamma(\text{C-N})$ ($1250\text{--}1350\text{ см}^{-1}$). Це вказує на значну кратність зв'язку C-N.

Симетрична форма I реалізується при бідентатній координації дитіокарбаматного ліганду, а асиметричні II і III – при монодентатній. Діагностичним критерієм дентатності може служити кількість смуг поглинання в зоні $950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ [14]. Наявність однієї смуги поглинання при $984\text{--}1009\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах дитіокарбаматів кобальту(III) свідчить про бідентатну координацію лігандів в цих сполуках.

Діамагнетизм синтезованих комплексів вказує на низькоспіновий стан кобальту(III) в них.

В електронних спектрах хлороформних розчинів всіх дитіокарбаматів кобальту(III) спостерігається однакове число смуг поглинання з різною інтенсивністю. Смуга низької інтенсивності ($\lg \epsilon \approx 2,7$) при 645 нм обумовлена характерним для октаедричних низькоспінових комплексів кобальту(III) переходом ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$. Другий дозволений по спіну перехід ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ проявляється в спектрах комплексів у вигляді плеча при $\sim 475\text{ нм}$ ($\lg \epsilon \approx 2,8$). Незмінність положення цих смуг як в спектрах поглинання хлороформних розчинів, так і в спектрах дифузного відбивання свідчить про незначну взаємодію між комплексами і розчинником.

Смуги високої інтенсивності ($I_{ge} \approx 4,5$) при 245-325 нм зв'язані з $n \rightarrow p^*$, $n \rightarrow s^*$ і $p \rightarrow p^*$ -переходами між основним і збудженим станом електронної системи дитіокарбаматної групи.

Аналіз кривих нагрівання дитіокарбаматів кобальту(III) показує, що термоліз цих сполук починається при досить високій температурі і протікає ступінчато. На кривих ДТА в вузькому інтервалі температур (340-385 °C) спостерігається ряд ефектів, які супроводжуються різким зниженням маси (78-84%). Розрахунки по кривим ТГ, а також аналіз продуктів термічного розкладу вказують на те, що на першому етапі утворюється сульфід кобальту(II), який окислюється до сульфату кобальту(II). Цей процес супроводжується екзотермічним ефектом на кривій ДТА (460-550 °C) і приростом маси на кривій ТГ. В інтервалі температур 800-920 °C спостерігається утворення Co_3O_4 . Для морфоліндитіокарбамату кобальту(III) при 80 °C зафіксований ендоефект, який відповідає відщепленню сольватної молекули хлороформу, що підтверджується зменшенням маси на кривій ТГ.

Таблиця

Відносні інтенсивності (I, %) металвміщуючих фрагментів в мас-спектрах дитіокарбаматів кобальту(III) $Co(RR'dtc)_3$

Іон	R=R'=Me	R=R'=Et	R=R'=n-Pr	R=R'=n-Bu	R,R'=pip	R,R'=hmi	R,R'=morph
$[M]^+$	19,7	15,9	15,6	9,3	11,6	16,6	14,1
$[Co(RR'dtc)_2+S]^+$	1,3	0,8	0,6	0,6	0,5	0,3	1,6
$[Co(RR'dtc)_2]^+$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$[Co(RR'dtc)_2-H]^+$	7,2	1,1	2,8	3,2	0,8	30,3	3,1
$[Co(RR'dtc)_2-S]^+$	3,3	2,3	2,8	2,0	2,7	1,9	1,6
$[Co(RR'dtc)_2-2S]^+$	27,0	15,9	4,4	1,2	8,4	8,6	17,2
$[Co(RR'dtc)_2-2S-R]^+$	7,9	3,0	1,6	0,8	-	-	-
$[CoRR'dtc+S]^+$	2,0	1,9	0,8	0,7	0,8	0,8	1,6
$[CoRR'dtc+H]^+$	24,3	15,2	5,0	2,2	9,7	9,7	28,1
$[CoRR'dtc]^+$	21,1	13,6	6,3	4,4	4,1	7,2	12,5
$[CoRR'dtc-R]^+$	5,3	4,2	1,9	1,2	-	-	-
$[CoRR'dtc-HS]^+$	7,2	7,2	4,7	0,9	5,4	9,7	9,4
$[Co]^+$	11,8	42,4	0,9	3,0	27,0	4,4	35,9
$[Co(RR'dtc)_3]^{2+}$	-	-	0,8	-	-	0,1	-
$[Co(RR'dtc)_2]^{2+}$	-	0,8	0,3	0,2	-	0,8	-

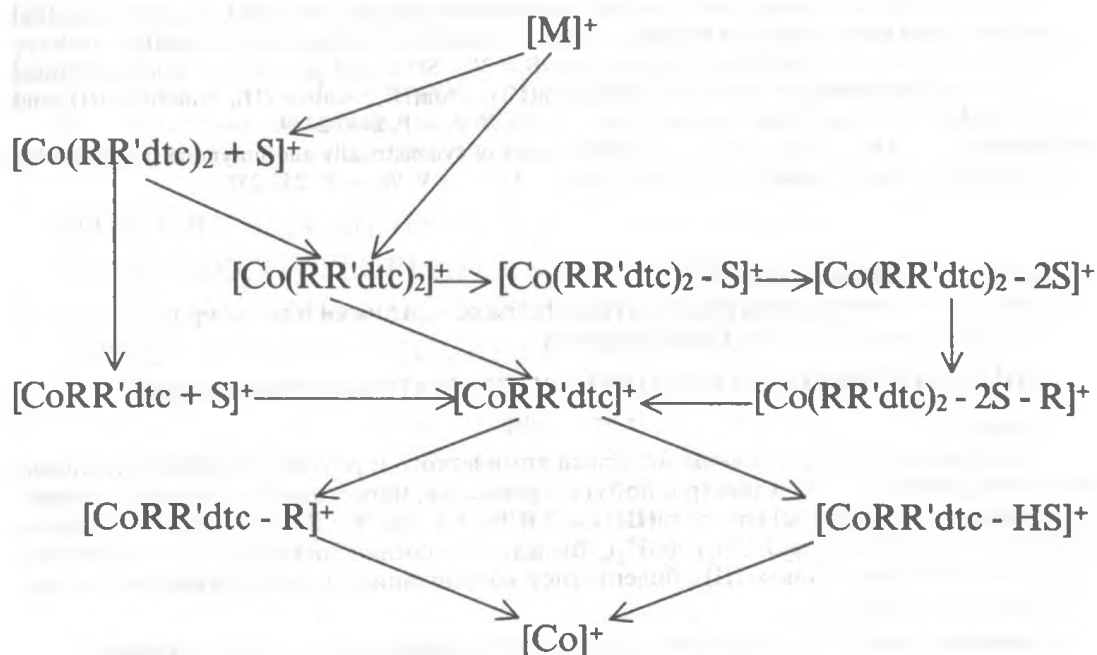


Рис. Схема фрагментації дитіокарбаматів кобальту(III)

Література

1. Бырько В. М. Дитіокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
2. Fackler J. P., Holah D. G. Sulfur chelates II. Five coordinate transition metal complexes // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. — 1966. — V. 2. — P. 251-255.
3. Papp-Molnar E., Vasarhelyi-Nagy H., Burger K. Chemistry of heavy donor atom complexes, III. The equilibrium study of transition metal dithiocarbamate complexes // Acta chim. Acad. sci hung. — 1970. — T. 64, № 4. — P. 317-322.
4. Marcotrigiano G., Pellacani G. C., Preti C. Piperidine-, thiomorpholine-4- and N-methylpiperazine-4-carbodithioate transition metal complexes // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. — 1974. — V. 36, № 12. — P. 3709-3712.
5. Chant R., Hendrickson A. R., Martin R. L., Rohde N. M. Metal ion and ligand dependency of the redox behaviour of some first row transition metal dithiocarbamates // Austral. J. Chem. — 1973. — V. 26, № 11. — P. 2533-2536.
6. Saleh R. I., Straub D. K. Tris(N,N-disubstituted-dithiocarbamate) manganese(IV) and -cobalt(IV) tetrafluoroborates // Inorg. Chem. — 1974. — V. 13, № 12. — P. 3017-3019.
7. Hendrickson A. R., Martin R. L. Dimeric dithiocarbamate cationic complexes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1974. — № 21. — P. 873.
8. Enemarrk J. H., Feltham R. D. Three-dimensional structural investigation of bis(dimethyldithiocarbamate)nitrosylcobalt: $CoNO(S_2CNMe_2)_2$ // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1972. — № 6. — P. 718-722.
9. Rothstein R., Binovic K. Note sur la preparation des tetraalkylthiurames // Recueil trav. chim. — 1954. — V. 73, № 8. — P. 561-562.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
11. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
12. Healy P. C., Sinn E. Solvated tris(4-morpholinecarbodithioato-S, S') complexes of iron(III) and cobalt(III). Direct comparison of d^5 and d^6 analogs and study of solvation effects // Inorg. Chem. — 1975. — V. 14, № 1. — P. 109-115.

13. Buther R. J., Sinn E. Structural effect of adding paired and unpaired electrons to otherwise identical transition metal systems. Relation between the magnetic and structural properties in iron(III) complexes, observation of a new intermediate iron(III) spin ($S = 3/2$). State, and structures of benzene solvated tris(4-morpholinecarbodithioato-S,S') chromium(III), -iron(III), -cobalt(III), -rhodium(III), and irridium(III) // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — V. 98, № 9. — P. 2440-2449.
14. Brinkhoff H. C., Grotens A. M. IR and NMR studies of symmetrically and unsymmetrically bonded N,N-dialkyldithiocarbamates // Rec. Trav. chim. — 1971. — V. 90. — P. 252-257.

Хитрич Н. В., Сейфуллина И. И.

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРИС(ДИТИОКАРБАМАТОВ) КОБАЛЬТА(III)

Резюме

Синтезированы и исследованы методами химического и рентгенофазового анализов, масс-спектрометрии, ИК- и электронной спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии трис(дитиокарбаты) кобальта(III) $\text{Co}(\text{RR}'\text{NCS}_2)_3$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_6$. Выделенные соединения являются низкоспиновыми комплексами кобальта(III) с бидентатной координацией дитиокарбаматных лигандов через атомы серы.

Ключевые слова: дитиокарбамат, кобальт, тиурамдисульфид, синтез, строение.

Khitrich N. V., Seifullina I. I.

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COBALT(III) TRIS(DITHIOCARBAMATES)

Summary

Cobalt(III) tris(dithiocarbamates) $\text{Co}(\text{RR}'\text{NCS}_2)_3$, where $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_6$, have been synthesized and studied by elemental and X-ray analysis, mass-spectrometry, IR and electronic spectroscopy, magnetochemistry and thermogravimetry methods. The obtained compounds are the low-spin octahedral complexes of cobalt(III) with bidentate coordination of ligands via sulfur atoms.

Key words: dithiocarbamate, cobalt, thiuram disulfide, synthesis, structure.