

УДК 54-386:547.556.8

Т. В. Кокшарова, І. С. Химич

Одеський національний університет,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛІВ З ДИФЕНІЛТІОКАРБАЗИДОМ

Вивчено взаємодію солей хрому (III), марганцю (II), заліза (II, III), кобальту (II), нікелю (II) та міді(II) з дифенілтіокарбазидом. Встановлено, що при більших концентраціях з розчинів виділяються координаційні сполуки відповідних металів з депротонованим дифенілтіокарбазидом, а при менших концентраціях — дифенілтіокарбазид та дегідродитизон.

Ключові слова: дифенілтіокарбазид, солі 3d-металів, продукти взаємодії

Координаційні сполуки дифенілтіокарбазиду (H_2L) з деякими d-металами у розчинах було запропоновано для використання, зокрема, в аналітичній хімії для виготовлення мембранних електродів, селективних щодо іонів Cu^{2+} та Hg^{2+} [1]. Проте даних про виділення твердих продуктів взаємодії солей 3d-металів з цим лігандом ми у літературі не знайшли.

Метою цієї роботи було виділення твердих продуктів взаємодії хрому (III), марганцю (II), заліза (II, III), кобальту (II), нікелю (II) та міді(II) з дифенілтіокарбазидом.

Матеріали і методи дослідження

Як вихідні речовини для дослідження використовували хлориди хрому (III), марганцю (II), заліза (II), заліза (III), кобальту (II), нікелю (II) та міді(II), а також дифенілтіокарбазид.

Для вивчення продуктів взаємодії було застосовано таку методику. 1.29 г H_2L (0.005 моль) розчиняли при нагріванні у 50 мл етанолу. До гарячого розчину при перемішуванні додавали 0.005 моль хлориду відповідного металу. Осади, що виділялися або відразу, або після самовільного видалення частини розчинника, відокремлювали, промивали малою кількістю етанолу та сушили на повітрі до сталої маси.

Для марганцю (II) та заліза (III) цю методику повторяли при концентраціях у 10 разів менших.

У виділених сполуках вміст металів визначали методом комплексонометрії [2], сірки — за методом Шенігера із зважуванням у вигляді сульфату барію [3], азоту — за методом Дюма [3].

ІЧ спектри знімали на приладі ІКС-29, зразки готували у вигляді таблеток з KBr. Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі СФ-18, стандарт MgO , $\beta_{MgO} = 100\%$.

Вимірювання магнітної сприйнятливості проводили методом Гуї [4].

Електропровідність розчинів комплексів у ДМФА вимірювали за допомогою мосту змінного струму Р5010 при температурі 20°C. Концентрації комплексів порівнювали $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Термічну стійкість комплексів вивчали на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердеї на повітрі при температурах 20-500°C, швидкість нагріву 10 град/хв.

Для твердих продуктів, виділених з менш концентрованих розчинів, було проведено дослідження методом рентгеноструктурного аналізу.

Результати дослідження та їх аналіз

Результати хімічного аналізу продуктів, виділених з більш концентрованих розчинів, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу, значення ефективних магнітних моментів ($T=291$ К) та молярної електропровідності комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом

Комплекс	Вміст (знайдено / обчислено)			$\mu_{\text{эф}}, \text{М. Б.}$	$\Lambda_m, \text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$
	М	N	S		
[Cr (HL) ₃]	6.1/6.3	20.1/20.4	11.6/11.7	2.79	47
[Mn (HL) ₂]	9.9/9.7	19.6/19.7	11.1/11.2	5.90	78
[Fe (HL) ₃]	6.5/6.8	20.1/20.3	11.3/11.6	5.83	68
[CoL (H ₂ O) ₂]	16.4/16.8	16.4/16.0	9.0/9.1	4.29	47
[NiL (H ₂ O) ₂]	16.5/16.8	16.1/16.0	9.0/9.1	3.25	121
[CuL (H ₂ O) ₂]	18.3/18.0	15.6/15.7	9.1/9.0	1.26	29

Дані хімічного аналізу свідчать про те, що з більш концентрованих розчинів виділяються координаційні сполуки відповідних 3d-металів з депротонованим дифенілтіокарбазидом. При цьому для кобальту (II), нікелю (II) та міді(II) реалізуються комплекси складу 1:1, для марганцю (II) — 1:2, для хрому (III) та заліза (незалежно від ступеня його окислення у вихідній солі) — 1:3. Якісні реакції показують, що хлорид-іон до складу комплексів не входить. Крім того, на прикладі Cu (II) встановлено, що при заміні хлориду на нітрат, сульфат, ацетат, бутират, а також при заміні етанолу на ацетон або ДМФА продукти взаємодії ідентичні. Звідси можна зробити висновок, що H_2L входить до складу комплексів з Co (II), Ni (II) та Cu (II) у двічі депротонованому вигляді, тобто у вигляді аніону L^{2-} , а до складу решти комплексів — у монодепротонованому, тобто у вигляді HL . Звертає на себе увагу той факт, що ліганд депротонується двічі при комплексоутворенні з іонами тих металів, які, як відомо [5], утворюють міцніші зв'язки з сіркою. Отже, можна думати, що збільшення міцності зв'язку метал — сірка сприяє більш глибокому депротонуванню дифенілтіокарбазида. Результати хімічного аналізу дають змогу думати, що комплекси складу метал: ліганд 1: 2 містять по дві молекули води. Наявність води у цьому випадку підтверджують також і дані ІЧ спектроскопічного та термогравіметричного досліджень.

Таблиця 2

Коливальні частоти (см^{-1}) тіоамідної групи в ІЧ спектрах дифенілтіокарбазиду та його комплексів з 3d-металами

Сполука	Тіоамідні смуги			
	I	II	III	IV
Тіокарбазид [6]	1530	1285	930	750
H_2L	1500	1295	903	760
$[\text{Cr}(\text{HL})_3]$	1500	1320	900	755
$[\text{Mn}(\text{HL})_2]$	1490	1310	900	750
$[\text{Fe}(\text{HL})_3]$	1490	1305	905	750
$[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1500	1330	902	740
$[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1500	1330	900	743
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1495	1325	905	750

Аналіз ІЧ спектрів дифенілтіокарбазиду та його комплексів (табл. 2) показує, що для всіх комплексів спостерігається високочастотне зміщення смуги поглинання “тіоамід II” без зміни інтенсивності. Смуга “тіоамід III” залишається практично незмінною по частоті, проте істотно зменшує свою інтенсивність. Смуга “тіоамід IV” зсувається в область нижчих частот. Смуга “тіоамід I” істотно не змінюється. Відомо [6], що подібний характер зміни тіоамідних смуг відповідає координації ліганда за участю атомів сірки та азоту.

В ІЧ спектрах комплексів складу $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_2]$ спостерігаються смуги, характерні для води. Їх немає у спектрах решти комплексів. Це цілком відповідає тим складам комплексів, які було встановлено за результатами хімічного аналізу. Широкі смуги валентних коливань води виявляються в області $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Велика ширина смуги $\nu(\text{OH})$, очевидно, свідчить про утворення водневого зв'язку. Смуги маятникових коливань координованих молекул води лежать близько 780 , 800 та 790 см^{-1} у спектрах комплексів $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Cu}(\text{II})$ відповідно.

За значеннями μ_{ef} координаційних сполук (табл. 1) можна припустити тетраедричну будову координаційного вузла для комплексів марганцю (II), кобальту (II) та нікелю (II) і октаедричну для комплексу заліза (III). Слід відзначити, що величини магнітних моментів корелюють з кількістю неспарених електронів в іоні металу-комплексоутворювача, за винятком комплексу хрому (III), магнітний момент якого занижений порівняно з характерним для комплексів октаедричного хрому (III). Так само заниженим є і μ_{ef} комплексу міді(II). Це свідчить про наявність обмінної взаємодії між атомами металів у комплексах $[\text{Cr}(\text{HL})_3]$ та $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]$ та про можливу димерну будову останніх. Мабуть, у цих випадках ліганд виявляє себе як містковий. Непрямим підтвердженням димерної будови вказаних комплексів є нижча розчинність їх порівняно з іншими комплексами. Комплекси $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Cr}(\text{III})$ випадають в осад відразу по додаванні солі до розчину ліганду, а решта комплексів лише по видаленні частини розчинника. Для димерних комплексів міді(II) є характерними величини μ_{ef} в інтервалі

1.15-1.30 М. Б., при цьому у спектрі дифузного відбиття спостерігаються дві смуги близько 16600 та 25000 cm^{-1} [7].

Для синтезованого нами комплексу міді(II) з дифенілтіокарбазидом у спектрі дифузного відбиття також спостерігаються дві смуги у досить близькій області: 17200 та 24200 cm^{-1} (табл. 3). Смуги у спектрах дифузного відбиття решти комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом також можуть свідчити на користь зроблених раніше припущень про геометрію координаційних вузлів [8].

Таблиця 3

Положення та віднесення смуг у спектрах дифузного відбиття комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом

Сполука	ν , cm^{-1}	Віднесення
[Cr (HL) ₃]	23900	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$
	19400	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Mn (HL) ₂]	23800	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_2(G)$
[Fe (HL) ₃]	24200	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_g$
[CoL (H ₂ O) ₂]	14700	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$
[NiL (H ₂ O) ₂]	23900	${}^3T_1 \rightarrow {}^1T_2$
	19500	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$
[CuL (H ₂ O) ₂]	24200	
	17200	

За величинами молярної електропровідності, зважаючи на літературні дані [9], можна зробити висновок, що комплекси Cu (II), Co (II), Cr (III) являють собою неелектроліти, а комплекси Ni (II), Mn (II), Fe (III) сольватуються ДМФА з частковим витисненням дифенілтіокарбазиду з внутрішньої сфери комплексу.

Аналіз даних термогравиметрії (табл. 4) показує, що на термогравіграмах комплексів, що містять воду, не спостерігається окремих ендоефектів, які відповідають її відщепленню. Це свідчить на користь того, що молекули H₂O входять до внутрішньої сфери комплексів. Для сполук міді (II) та хрому (III) температури початку розкладення дещо нижчі, ніж для решти комплексів. Звідси можна зробити висновок, що димерні комплекси термічно менш стійкі, ніж мономерні.

Продукти, виділені з менш концентрованих розчинів при взаємодії Mn²⁺ з дифенілтіокарбазидом, були досліджені методом рентгеноструктурного аналізу. Було встановлено, що вони являють собою дифенілтіокарбазид C₁₃H₁₄N₄S та дегідродитизон C₁₃H₁₀N₄S. Це можна пояснити тим, що у цьому разі комплекс Mn²⁺ відіграє роль каталізатора реакції окислення дифенілтіокарбазиду киснем повітря.

Таблиця 4

Результати термічного аналізу комплексів 3d-металів з дифенілтіокарбазидом

Сполука	Екзоефекти		Загальне зменшення маси, %
	t, °C	Δm , %	
[Cr (HL) ₃]	70-215(200)	25.0	83.8
	270-380(350)	11.3	
	380-500(480)	37.5	
[Mn (HL) ₂]	100-215(190)	21.0	50.0
	335-380(360)	3.0	
	380-480(415)	11.0	
[Fe (HL) ₃]	110-200(180)	13.8	53.8
	360-420(405)	5.0	
	420-500(470)	20.0	
[CoL (H ₂ O) ₂]	110-130(ендо)	2.5	41.3
	130-205(190)	13.8	
	345-360(ендо)	2.5	
	360-440(410)	8.8	
[NiL (H ₂ O) ₂]	100-200(180)	15.0	44.0
	200-255(235)	7.0	
	430-500(480)	8.0	
[CuL (H ₂ O) ₂]	60-210(175)	16.7	38.3
	250-375(345)	9.2	
	375-460(435)	5.8	

Література

1. Cosofret V. V. Obtinerea si valorificarea analitica a unor noi tipuri de electrozi ion-selectivi pentru Cu²⁺ si Hg²⁺// Rev. chim. (RSR). — 1976. — Vol. 27, №3. — P. 240-244.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 255 с.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
4. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. — М.: Наука, 1980. — 302 с.
5. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. — М.: Химия. — 1968. — с. 305.
6. 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, №2. — P. 174-177.
7. Patel M. R., Patel M. M., Patel R. P. Copper (II) complexes of α -oximinoacetoacetarilamide semicarbazones// Indian J. Chem. — 1979. — Vol. A17, №4. — P. 415-416.
8. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М.: Мир. — 1987. В 2-х тт. Т. 2. — 445 с.
9. 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.

Кокшарова Т. В., Химич И. С.

Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ
3d-МЕТАЛЛОВ С ДИФЕНИЛТИОКАРБАЗИДОМ**

Резюме

Изучено взаимодействие солей хрома (III), марганца (II), железа (II, III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с дифенилтиокарбазидом. Установлено, что при больших концентрациях из растворов выделяются координационные соединения соответствующих металлов с депротонированным дифенилтиокарбазидом, а при меньших концентрациях — дифенилтиокарбазид и дегидродитизон.

Ключевые слова: дифенилтиокарбазид, соли 3d-металлов, продукты взаимодействия

Koksharova T. V., Khimich I. S.

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

**STUDIES ON THE PRODUCTS OF THE INTERACTION
OF 3d-METALS SALTS WITH DIPHENYLTHIOCARBAZIDE**

Summary

The interaction of chromium (III), manganese (II), iron (II, III), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) salts with diphenylthiocarbazine has been studied. It was found that the coordination compounds of corresponding metals with deprotonated diphenylthiocarbazine were separated from more concentrated solutions whereas diphenylthiocarbazine and dehydrodithizone were separated from less concentrated solutions.

Keywords: Diphenylthiocarbazine, 3d-metals salts, Products of interaction