

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЦИННАМАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ

А. Ю. Ковальов (ОПП Хімія, 1 курс магістратури)
ОНУ імені І. І. Мечникова, факультет хімії і фармації
a.kovalyov@stud.onu.edu.ua

Координаційні сполуки 3d-металів мають важливе значення в сучасній синтетичній органічній хімії та біохімії. Особливий інтерес викликають ліганди, які суттєво впливають на стабільність та реакційність внутрішньої координаційної сфери комплексу.

Тіосемікарбазид та його похідні є перспективними лігандами через те, що вони утворюють досить стабільні комплекси, мають велику селективність та можуть утворювати макроциклічні ліганди. Тіосемікарбазид є амбідентатним лігандом, здатним формувати п'ятичленні металоцикли або зв'язуватися монодентатно через атом сірки. Ця здатність до амбідентності робить його цікавим для різноманітних координаційних сполук та каталізу хімічних реакцій.

У представлений роботі розроблено методики синтезу координаційних сполук купруму, кобальту та нікелю з тіосемікарбазидом (L). Досліджено вплив співвідношення реагентів, температури, природи розчинника. Виявлено, що оптимальним є гетерофазний синтез, тобто додавання до розчину тіосемікарбазиду порошку циннамату металу. Також, за допомогою пакетів Orca та Multiwfn, проведено DFT розрахунки для найвірогіднішої конформації $\text{NiL}_2(\text{Cinn})_2$.

Для визначення складу синтезованих речовин було проведено хімічний аналіз утворених продуктів. Встановлено, що склад відповідає формулам $\text{CuL}_2(\text{Cinn})_2$ для купруму і $\text{CoL}_3(\text{Cinn})_3$ для кобальту. Для нікелю залежно від умов реалізуються комплекси складу $\text{NiL}_2(\text{Cinn})_2$ та $\text{NiL}_4(\text{Cinn})_2$. Cinn – аніон транс-коричної кислоти.

Для визначення характеру зв'язування тіосемікарбазиду та аніонів з металами-комплексоутворювачами були виміряні ІЧ-спектри комплексів, ліганду та вихідних циннаматів металів. Порівняння положення та інтенсивностей тіоамідних смуг I, II, III, IV у спектрах тіосемікарбазиду та комплексів свідчить, що у комплексах складу 1 : 2 і 1 : 3 тіосемікарбазид бідентатний з утворенням п'ятичленних хелатних циклів за участю атомів сірки та гідразидного азоту, а у комплексі нікелю складу 1 : 4 він монодентатний і зв'язується лише через сірку.

Аналіз різниць частот асиметричних та симетричних валентних коливань карбоксильної групи дозволяє припустити, що у всіх випадках аніони є зовнішньосферними.

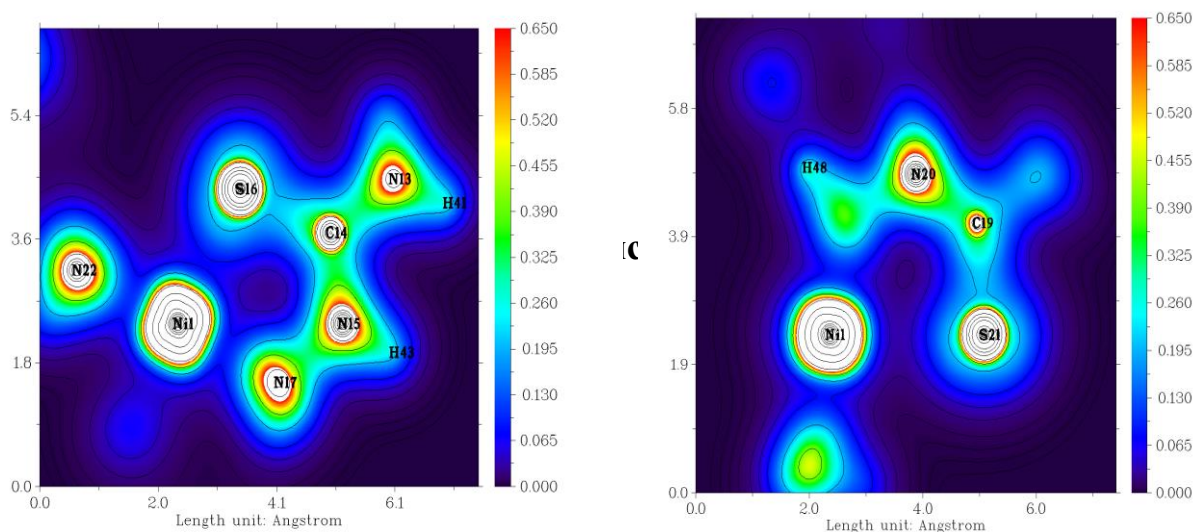


Рис. 1. Розподіл електронної густини у комплексі складу $\text{NiL}_2(\text{Cinn})_2$

З рис. 1 видно, що тіосемікарбазид зв'язується з нікелем, утворюючи хелатний цикл через атоми сірки та нітрогену. Циннамат-аніони утворюють водневі зв'язки з тіосемікарбазидом, проте, слід зазначити, що розрахунок проводився у газовій фазі.

Зв'язок	Довжина, Å
Ni1-S21	2,34
Ni1-N17	1,95
Ni1-S16	2,24
Ni1-N22	1,91

Табл. 1. Розрахована довжина координаційних зв'язків в $\text{NiL}_2(\text{Cinn})_2$

Кут	Градусна міра
N22-Ni1-S21	83
N17-Ni1-S16	87,6

Табл. 2. Розрахована градусна міра зв'язків в $\text{NiL}_2(\text{Cinn})_2$

Таблиці 1 та 2 дозволяють припустити, що оптимізована геометрія вказує на те, що отриманий комплекс є плоским квадратом, проте, необхідно уточнити розподіл електронної густини та геометрію зв'язків Ni1-S21.