

УДК 54–386:547.497.1

Т. В. Кокшарова¹, С. В. Курандо¹, И. В. Стоянова², С. Э. Самбурский¹¹Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ САЛИЦИЛАТОВ
3d-МЕТАЛЛОВ С 4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

Синтезированы координационные соединения салицилатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом. Изучены их физико-химические свойства и строение методами ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и дифференциально-термического анализа.

Ключевые слова: 4-фенилтиосемикарбазид, салицилат, 3d-металлы, координационные соединения

Ранее [1–7] нами были получены комплексы с 4-фенилтиосемикарбазидом различных солей кобальта(III), никеля(II), меди(II) и цинка(II): хлоридов, нитратов, сульфатов, уратов, глицинатов, глицилглицинатов, нитропруссидов. Установлено, что 4-фенилтиосемикарбазид при комплексообразовании может вести себя по-разному в зависимости от аниона изучаемой соли (неорганического, аминокислотного, комплексного). В продолжение этих работ представляет интерес исследовать и анионы гидроксикислот, в частности, биологически активной салициловой кислоты (H_2Sal). Целью настоящей работы было исследование взаимодействия салицилатов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом (HL), а также изучение состава и строения полученных продуктов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений использовали $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, гидроксид натрия, салициловую кислоту и 4-фенилтиосемикарбазид 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 [8], азота — по методу Дюма [9], серы — по методу Шенигера с взвешиванием в виде сульфата бария [9].

Координационные соединения салицилатов кобальта(III), никеля(II), меди(II) и цинка(II) синтезировали по следующим методикам.

Получение комплексов. I, II, IV. 0.84 г (0.005 моль) 4-фенилтиосемикарбазида растворяли при нагревании в 25 мл этанола, охлаждали до комнатной температуры. К раствору порциями при перемешивании прибавляли 0.0025 моль сухого салицилата металла и перемешивали до достижения осадком однородности. Затем осадок отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали небольшим количеством спирта и сушили в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы.

III. 1.25 г (0.0075 моль) 4-фенилтиосемикарбазида растворяли при нагревании в 25 мл этанола, охлаждали до комнатной температуры. К раствору порциями при перемешивании прибавляли 0.0025 моль сухого салицилата кобальта(III) и перемешивали до достижения осадком однородности. Затем осадок отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали небольшим количеством спирта и сушили в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы.

Результаты исследования и их анализ

Из результатов химического анализа (табл. 1) видно, что во всех исследованных случаях салицилаты 3d-металлов образуют соединения с соотношением металл : 4-фенилтиосемикарбазид 1:1. Салицилат-анион во всех случаях остается монодепротонированным, 4-фенилтиосемикарбазид входит в молекулярной форме в комплекс с салицилатом никеля(II) и в депротонированной форме в комплексы с остальными изученными 3d-металлами. Для железа выделить в чистом виде комплекс с 4-фенилтиосемикарбазидом не удалось.

В ИК спектрах комплексов (табл. 2) по сравнению со спектром свободного 4-фенилтиосемикарбазида частота полосы «тиоамид I» повышается с некоторым уменьшением интенсивности, при этом в комплексах сходной стехиометрии $[Zn(L)(HSal)]$ и $[Cu(L)(HSal)]$ частоты «тиоамид I» одинаковы. Высокочастотный сдвиг при комплексообразовании происходит и для полосы «тиоамид II». Для полосы «тиоамид III» в резко уменьшается интенсивность в спектрах всех комплексов. Частота полосы «тиоамид IV» уменьшается на одну и ту же величину практически независимо от комплексообразователя. Согласно литературным данным [10], такое поведение тиоамидных полос соответствует бидентатной координации 4-фенилтиосемикарбазида с участием атомов серы и азота.

$\Delta\nu(COO^-)$, представляющая собой разницу величин $\Delta\nu(COO^-)$ продукта взаимодействия и исходного карбоксилата, для всех полученных нами соединений оказалась отрицательной, от -30 до -67 cm^{-1} . Уменьшение разности частот антисимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксильной группы вызвано выравниванием связей салицилат-аниона. Причиной такого повышения симметрии может быть вытеснение во внешнюю сферу либо повышение дентатности салицилат-аниона. Для полученных стехиометрических соотношений металл : 4-фенилтиосемикарбазид, равных 1:1, вытеснение во внешнюю сферу салицилат-анионов не представляется возможным. Согласно литературным данным [11],

Таблица 1

Результаты химического анализа и цвет продуктов взаимодействия салицилатов 3d-металлов с 4-фенилтиоосемикарбазидом

№ п/п	Соединение	M, %		N, %		S, %		Цвет
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	Cu(L)(HSal)	17.0	17.4	11.8	11.4	9.1	8.7	болотный
II	Ni(HL)(HSal) ₂	12.1	11.8	8.1	8.4	6.8	6.4	светло-коричневый
III	Co(L)(HSal) ₂	11.8	11.8	8.1	8.4	6.1	6.4	коричневый
IV	Zn(L)(HSal)	18.0	17.7	11.8	11.4	8.4	8.7	белый

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах 4-фенилтиоосемикарбазида, салицилатов 3d-металлов и продуктов их взаимодействия

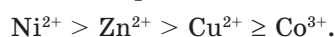
Соединение	Тио-амид I	Тио-амид II	Тио-амид III	Тио-амид IV	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (ароматический цикл)	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{CH})$ вне-плоскостные
HL	1522	1285	972, 914	738					
Cu(HSal) ₂ ·4H ₂ O					1606	1473	1456	1249	752
[Cu(L)(HSal)]	1531	1313	979, 910	692	1600	1497	1458	1259	770
Ni(HSal) ₂ ·4H ₂ O					1572	1400	1456	1237	777
[Ni(HL)(HSal) ₂]	1539	1322	987, 902	694	1592	1486	1456	1256	777
Co(HSal) ₃ ·4H ₂ O					1570	1401	1454	1235	776
[Co(L)(HSal) ₂]	1540	1315	976, 934	693	1600	1498	1455	1250	753
Zn(HSal) ₂ ·2H ₂ O					1571	1404	1452	1232	778
[Zn(L)(HSal)]	1532	1309	974, 931	694	1598	1498	1451	1252	757

в салицилатах $\text{Cu}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{HSal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ анион монодентатен и координируется к металлу через один из кислородных атомов карбоксильной группы. Следует сделать вывод, что в полученных нами комплексах происходит превращение монодентатного в исходных солях салицилат-аниона в бидентатный с координацией через оба карбоксильных атома кислорода.

Полосы около 1200 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O})$ – спиртовой группы, связанной с арилом, в спектрах комплексов с 4-фенилтиосемикарбазидом увеличивают свою частоту. Полосы около 1460 см^{-1} , обусловленные «пульсационными» колебаниями $\nu(\text{C}=\text{C})$ бензольного кольца, в спектрах исходных салицилатов представляют собой очень интенсивные и узкие линии. В спектрах комплексов с 4-фенилтиосемикарбазидом наблюдается некоторое уменьшение их интенсивности.

Исходя из изложенного, можно допустить, что координационные полиэдры комплексов салицилатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом формируются за счет билентатных молекул 4-фенилтиосемикарбазидов и также бидентатных салицилат-анионов. Данные спектроскопии диффузного отражения (табл. 3) позволяют предположить псевдотетраэдрическое строение для 4-фенилтиосемикарбазидного комплекса салицилата меди(II) и октаэдрическое строение для комплексов кобальта(III) и никеля(II) [12].

Анализ данных термогравиметрии (табл. 4) показывает, что по термической устойчивости в зависимости от комплексообразователя полученные комплексы можно расположить в ряд:



При этом для более устойчивых комплексов никеля(II) и цинка(II) наблюдаются только экзоэффекты, а для менее устойчивых соединений меди(II) и кобальта(III) разложение начинается с эндоэффектов. Следует отметить, что полученный для 4-фенилтиосемикарбазид-салицилатных комплексов ряд термической устойчивости совпадает с порядком уменьшения термостабильности полученных ранее 4-фенилтиосемикарбазидных комплексов глицинатов и глицилглицинатов [6].

Таблица 3

СДО 4-фенилтиосемикарбазидных комплексов салицилатов 3d-металлов

Соединение	$\nu, \text{ см}^{-1}$	Отнесение
$\text{Cu}(\text{L})(\text{HSal})$	5950 5210	
$\text{Ni}(\text{HL})(\text{HSal})_2$	21740 14710 9140	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
$\text{Co}(\text{L})(\text{HSal})_2$	18180 8700	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_1$ ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_1$

Результаты термогравиметрического анализа комплексов салицилатов
3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом

Соединение	Эндоэффекты		Экзоэффекты		Общая убыль массы, %
	t, °C	Δm, %	t, °C	Δm, %	
Cu(L)(HSal)	90–150(100)	7.5	550–720(620)	20.9	75.0
	370–550(470)	18.0		22.6	
Ni(HL)(HSal) ₂			340–500(480)	23.6	78.8
			500–620(530)	16.2	
Co(L)(HSal) ₂	80–180(100)	22.5	180–370(220)	23.1	81.3
			370–510(440)	18.8	
			510–620(550)	7.5	
Zn(L)(HSal)			130–220(200)	17.6	74.1
			410–600(500)	18.6	
			650–770(720)	5.5	

Полученные данные позволяют предполагать для синтезированных комплексов следующие координационные узлы: $MNSO_2$ (M = Cu, Zn), $MNSO_4$ (M = Ni, Co).

Литература

1. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В., Джамбек О. И. Синтез и исследование комплексных соединений цинка с 4-фенилтиосемикарбазидом // Рукопись деп. в УкрНИИИТИ 03.12.84, № 2002 Ук — 84 Деп.
2. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В. Исследование комплексов меди(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом // Коорд. химия. — 1984. — Т. 10, № 12. — С. 1628–1632.
3. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В. Комплексные соединения никеля(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом // Укр. хим. ж. — 1986. — Т. 52, № 1. — С. 13–18.
4. Присяжнюк А. И., Кокшарова Т. В. Комплексные соединения кобальта(III) с 4-фенилтиосемикарбазидом // Изв. вузов. Химия и химич. технология. — 1986. — Т. 29, № 3. — С. 20–24.
5. Кокшарова Т. В., Ярославская А. С., Полищук В. Е. Координационные соединения кислых уратов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом // Коорд. химия. — 2005. — Т. 31, № 5. — С. 358–363.
6. Кокшарова Т. В. Взаимодействие глицинатов и глицилглицинатов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75, № 10. — С. 1737–1742.
7. Кокшарова Т. В., Стоянова И. В. Синтез и характеристика нитропруссид-4-фенилтиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов // Коорд. химия. — 2006. — Т. 32, № 1. — С. 24–27.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. — 255 с.
9. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. — 224 с.
10. 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, N 2. — P. 174–177.

11. *Kuppusamy K., Govindarajan S.* Synthesis, Spectral and thermal studies of some 3d-metal hydroxybenzoate hydrazinate complexes // *Thermochim. Acta.* – 1996. – Vol. 274. – P. 125–138.
12. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. 445 с.

Т. В. Кокшарова¹, С. В. Курандо¹, І. В. Стоянова², С. Е. Самбурський¹

¹Одеський національний університет,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ САЛІЦИЛАТІВ Зd-МЕТАЛІВ З 4-ФЕНІЛТІОСЕМІКАРБАЗИДОМ

Резюме

Синтезовано координаційні сполуки саліцилатів Зd-металів з 4-фенілтіосемікарбазидом. Вивчені їхні фізико-хімічні властивості і будова методами ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття і диференціально-термічного аналізу.

Ключові слова: 4-фенілтіосемікарбазид, саліцилат, Зd-метали, координаційні сполуки.

T. V. Koksharova¹, S. V. Kurando¹, I. V. Stoyanova², S. E. Samburskiy¹

¹Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

²A. V. Bogatsky Physico-chemical Institute of the National Academy of Science of Ukraine,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

3d-METALS SALICYLATE COMPLEXES WITH 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZIDE

Summary

The complexes of 3d-metals salicylates with 4-phenylthiosemicarbazide have been synthesized. Their physico-chemical properties and structure have been studied by IR and diffuse reflection spectroscopy and differential thermal analysis methods.

Key words: 4-phenylthiosemicarbazide, salicylate, 3d-metals, complexes.