

УДК 546.732/.742+546.562]-386:547.497

Т. В. Кокшарова, С. Э. Самбурский

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

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ И НИТРАТОВ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С 4-ФЕНИЛСЕМИКАРБАЗИДОМ

Синтезированы комплексы хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, спектроскопии ИК и диффузного отражения и термогравиметрии.

Ключевые слова: 4-фенилсемикарбазид, кобальт, никель, медь, хлорид, нитрат.

Комплексы металлов с семикарбазидом относятся к классическим объектам химии координационных соединений [1]. Координационные соединения переходных металлов с его 4-фенилпроизводным изучены в меньшей степени. Известно, что на состав комплексов влияет природа аниона соли металла, выбранной для синтеза, а также природа растворителя [2]. Авторы [1] выделили препаративным методом из горячих водных растворов и установили состав координационных соединений хлоридов кобальта(II) и никеля(II), а также нитрата никеля(II) с 4-фенилсемикарбазидом. В работе [2] выделены из этанольных и водных растворов и изучены методами электронной спектроскопии, магнитных измерений и ЭПР 4-фенилсемикарбазидные комплексы перхлоратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II). Целью настоящей работы было исследование взаимодействия хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и 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 хлориды и нитраты кобальта(II), никеля(II) и меди(II) и 4-фенилсемикарбазид марки "ч. д. а."

ИК-спектры снимали на приборе Perkin-Elmer SPECTRUM VX II FT-IR, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer "Lambda-9", стандарт — MgO ($\beta_{\text{MgO}} = 100\%$). Термограммы снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. В выделен-

ных соединениях определяли содержание металлов методом комплексонометрии [3], азота — по методу Дюма [4].

Координационные соединения хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом синтезировали по следующим методикам.

Получение комплексов. I, IV, V. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. 0.005 моль соответствующей соли 3d-металла растворяли в 10 мл воды. Порциями при перемешивании прибавляли водный раствор соли к спиртовому раствору лиганда. Раствор переносили в фарфоровую чашку и оставляли для самопроизвольного удаления растворителя. Через сутки появившийся осадок отделяли от маточного раствора и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

II. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при перемешивании к теплому раствору прибавляли 1.19 г (0.005 моль) сухого $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который полностью растворялся. От первой порции раствор голубел, от следующих порций приобретал синевато-зеленую окраску. Раствор переносили в фарфоровую чашку и оставляли для самопроизвольного удаления растворителя. Через сутки появившийся осадок отделяли от маточного раствора и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

III. 0.755 г L (0.005 моль) растворяли при нагревании в 20 мл спирта. Порциями при тщательном перемешивании к теплому 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. Осадок отфильтровывали через фильтр Шотта, тщательно промывали водой и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

VI. 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. Через сутки осадок 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. 1, свидетельствуют о том, что во всех случаях замена хлорид-иона на нитрат приводит к увеличению числа координированных молекул 4-фенилсемикарбазида: соответственно 2 и 3 для меди(II) и 3 и 4 для никеля(II) и кобальта(II). Очевидно, это связано с меньшей способностью нитрат-иона к вхождению во внутреннюю сферу координационных соединений. Вместе с тем сравнение полученных нами результатов с данными авторов [2]

показывает, что соотношение М:Л оказывается одинаковым для хлоридных и перхлоратных комплексов. Наиболее вероятной причиной того, что перхлорат-ионы, по способности быть лигандами более близкие к нитрат-ионам, нежели к хлорид-ионам, в комплексах уменьшают число координированных молекул 4-фенилсемикарбазида, могут быть стерические факторы. Возможно, тетраэдрический ион ClO_4^- создает большие по сравнению с плоским ионом NO_3^- пространственные затруднения для присоединения объемных органических молекул 4-фенилсемикарбазида.

Таблица 1

Результаты химического анализа и цвет комплексов хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом

| № п/п | Соединение | M, % | | N, % | | Цвет |
|-------|---|---------|-----------|---------|-----------|----------------|
| | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | |
| I | CoL_3Cl_2 | 10.5 | 10.1 | 21.5 | 21.6 | розовый |
| II | NiL_3Cl_2 | 10.4 | 10.1 | 21.2 | 21.6 | серо-голубой |
| III | CuL_2Cl_2 | 14.9 | 14.6 | 19.1 | 19.2 | темно-зеленый |
| IV | $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 7.4 | 7.2 | 24.1 | 23.8 | розовый |
| V | $\text{NiL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 6.7 | 6.9 | 23.2 | 22.8 | бледно-голубой |
| VI | $\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2$ | 10.0 | 10.0 | 24.1 | 24.0 | темно-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 обоих медных комплексов наблюдается аналогия в сдвигах этих полос при комплексообразовании. Первая полоса в спектрах комплексов понижается до 1670 см^{-1} , а вторая повышается до 1575 и 1585 см^{-1} для хлорида и нитрата соответственно. При этом обе эти полосы претерпевают довольно существенное уменьшение интенсивности, так что вырождаются в плечи при сильных полосах $\delta(\text{NH}_2)$ (для свободного лиганда дублет при 1650 и 1620 см^{-1}). Изложенное позволяет полагать, что 4-фенилсемикарбазид связывается с медью бидентатно через атом кислорода и атом азота гидразинового остатка и в случае хлорида, и в случае нитрата.

Для комплексов никеля(II) и кобальта(II) наблюдаются отличия в спектрах хлоридных соединений, с одной стороны, и нитратных соединений, с другой. Для хлоридов (состав М:Л = 1:3) в результате образования комплексов происходит несколько более существенное по сравнению с нитратами (состав М:Л = 1:4) понижение частот $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{NH}_2)$ и чуть менее заметное повышение частоты $\nu(\text{CN})$. Очевидно, следует предположить бидентатную координацию 4-фенилсемикарбазида через атом кислорода и атом азота

та гидразинового остатка для хлоридов никеля(II) и кобальта(II) и монодентатную только через кислород для соответствующих нитратов. Косвенным подтверждением этого является присутствие в составе нитратных комплексов связанной воды, которая достраивает соответствующие координационные полиэдры. Наличие воды в комплексах обуславливает присутствие в их ИК спектрах широких полос $\nu(\text{OH})$. При этом ширина полос коррелирует с количеством молекул связанной воды. Для $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ширина полосы составляет 770 см^{-1} , а для $\text{NiL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 910 см^{-1} . Подобную корреляцию количества связанных в комплексах молекул воды с шириной полос $\nu(\text{OH})$ мы уже наблюдали в комплексах гексацианоферратов(II) 3d-металлов с тиосемикарбазидом [8]. Очевидно, уширение полосы $\nu(\text{OH})$ для комплекса $\text{NiL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ может быть связано с тем, что молекулы воды связаны неодинаково: одни являются внутрисферными, а другие — внешнесферными. В принципе нельзя исключать и возможность достройки координационных полиэдров никеля(II) и кобальта(II) за счет координации нитрат-ионов. Однако ИК спектры указывают на их внешнесферный характер. Согласно [9], 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 нитратных соединений всех трех изученных металлов полосы около 1390 см^{-1} являются наиболее интенсивными во всем ИК спектре, что свидетельствует в пользу внешнесферного характера иона NO_3^- .

Таблица 2

Данные ИК спектров 4-фенилсемикарбазида и его комплексов с хлоридами и нитратами кобальта(II), никеля(II) и меди(II)

| Соединение | $\nu(\text{OH})$ | $\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{CN})$ | $\delta(\text{NH}_2)$ | $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ |
|---|------------------|---------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------|------------------------|
| L | - | 3359, 3339, 3304, 3261 | 1700 | 1550 | 1650, 1620 | - |
| CoL_3Cl_2 | - | 3427, 3343, 3281, 3200 | 1641 | 1563 | 1613, 1590 | - |
| NiL_3Cl_2 | - | 3435, 3268, 3200 | 1643 | 1561 | 1615, 1592 | - |
| CuL_2Cl_2 | - | 3443, 3334, 3224 | 1670 | 1575 | 1650 | - |
| $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3660-2890 | - | 1650 | 1565 | 1621, 1598 | 1385 |
| $\text{NiL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3700-2790 | - | 1651 | 1566 | 1623, 1597 | 1385 |
| $\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2$ | - | 3450, 3244 | 1670 | 1585 | 1630, 1605 | 1390 |

Данные спектроскопии диффузного отражения представлены в табл. 3. Анализ положения полос позволяет предположить псевдо-тетраэдрическое строение комплекса CuL_2Cl_2 , искаженно-октаэдрическое строение соединения $\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2$ и октаэдрическое строение всех полученных комплексов никеля(II) и кобальта(II) [10].

Таблица 3

Спектры диффузного отражения комплексов хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом

| № | Соединение | ν , cm^{-1} | Отнесение |
|-----|---|--------------------------|---|
| I | CoL_3Cl_2 | 20100 | ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ |
| | | 17800 | ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ |
| | | 5100 | ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ |
| II | NiL_3Cl_2 | 26400 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ |
| | | 16300 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ |
| | | 9900 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ |
| III | CuL_2Cl_2 | 5800 | |
| | | 5100 | |
| IV | $\text{CoL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 20600 | ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ |
| | | 8800 | ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ |
| | | 5200 | ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ |
| V | $\text{NiL}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 27600 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ |
| | | 17400 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ |
| | | 9900 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ |
| VI | $\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2$ | 16100 | |
| | | 6000 | |
| | | 4800 | |

Анализ данных термогравиметрии (табл. 4) показывает, что для всех трех исследованных металлов хлоридные комплексы являются несколько более устойчивыми, чем нитратные.

Проведенные исследования позволяют приписать синтезированным соединениям следующие координационные узлы: $\text{M}(\text{NO})_3$ для всех комплексов состава 1 : 3, MO_6 для комплексов состава 1 : 4 и $\text{Cu}(\text{NO})_2$ для CuL_2Cl_2 .

Таблица 4

Результаты термогравиметрического анализа комплексов хлоридов и нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-фенилсемикарбазидом

| Соединение | Эндоэффекты | | Экзоэффекты | | Общая убыль массы, % |
|---|--------------|-------|------------------------------|--------------|----------------------|
| | t, °C | Δm, % | t, °C | Δm, % | |
| CoL ₃ Cl ₂ | 110-151(135) | 18.4 | 240-330(296) 330-410(385) | 26.0 28.1 | 79.0 |
| NiL ₃ Cl ₂ | 128-170(155) | 13.7 | 223-265(235) 265-430(410) | 21.7 41.0 | 77.9 |
| CuL ₂ Cl ₂ | 125-220(180) | 24.7 | 220-440(360) | 35.8 | 63.7 |
| CoL ₄ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O | 82-145(120) | 8.1 | 180-242(218) 242-330(270) | 50.9 20.8 | 88.3 |
| NiL ₄ (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 75-128(110) | 10.5 | 128-173(138) 215-380(280) | 50.7 20.8 | 85.9 |
| CuL ₃ (NO ₃) ₂ | | | 87-367(205) 367-470(430) | 50.3 20.6 | 80.0 |

Литература

1. *Smith G. Stanley.* Co-ordination Compounds of Semicarbazide, Phenylsemicarbazide, m-Tolylsemicarbazide, and Aminoguanidine // *J. Chem. Soc.* — 1937. — P. 1354–1358 (N 275).
2. *Савельева З. А., Ларионов С. В.* Комплексные соединения никеля, кобальта, меди с 4-фенилсемикарбазидом и 4-фенилтиосемикарбазидом // *Ж. неорганической 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 гексанитро-кобальтат(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(H₂NNHCONH₂)Cl₂ и ZnCl₂·₂(H₂NCONHNH₂·HCl)* / Е. Б. Чукланова, 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. *Кокишарова Т. В.* Синтез и характеристика гексацианоферрат(II)-тиосемикарбазидных комплексов марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) // *Ж. общ. химии.* — 2000. — Т. 70, № 2. — С. 203–207.
9. *Кукушкин Ю. Н.* Химия координационных соединений. — М.: В. школа, 1985. — 455 с.
10. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. — Т. 2. — М.: Мир, 1987. — 445 с.

Т. В. Кокшарова, С. Е. Самбурський

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

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ХЛОРИДІВ І НІТРАТІВ
КОБАЛЬТУ(II), НІКЕЛЮ(II) ТА МІДІ(II)
З 4-ФЕНІЛСЕМІКАРБАЗИДОМ**

Резюме

Синтезовано комплекси хлоридів і нітратів кобальту(II), нікелю(II) та міді(II) з 4-фенілсемикарбазидом. Добуті сполуки охарактеризовані методами хімічного аналізу, спектроскопії ІЧ та дифузного відбиття та термогравіметрії.

Ключові слова: 4-фенілсемикарбазид, кобальт, нікель, мідь, хлорид, нітрат.

T. V. Koksharova, S. E. Samburskiy

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

**COBALT(II), NICKEL(II) AND COPPER(II) CHLORIDES AND
NITRATES COMPLEXES WITH 4-PHENYLSEMICARBAZIDE**

Summary

The complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) chlorides and nitrates with 4-phenylsemicarbazide have been synthesized. The compounds obtained have been characterized by chemical analysis, IR and diffuse reflectance spectra and thermogravimetry methods.

Keywords: 4-phenylsemicarbazide, cobalt, nickel, copper, chloride, nitrate.