

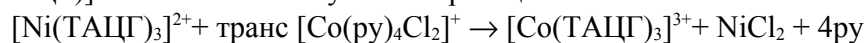
ТАБИГЫЙ-МАТЕМАТИКАЛЫК ИЛИМДЕР

Алтыбаева Д.Т., Мирзаева М.Р., Апышева А.Р.

Взаимодействие комплексов кобальта (III) с тиаоацетгидразидом

При действии кислот на трис (тiaoацетгидразито) кобальт (III) выделены и изучены диамагнитные соединения три (тiaoацетгидразид) кобальта (III), содержащие внешнесферные Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} - ионы. Соединения обладают искаженным октаэдрическим узлом CoN_3S_3 .

Координационные соединения металлов с тiaoацетгидразидом (ТАЦГ) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{NHNH}_2$ стали доступны сравнительно недавно [1,2]. В работе [2] показано, что комплексная форма $[\text{Co}(\text{ТАЦГ})]^{3+}$ может быть получена по реакции:



При этом в твердом виде авторами выделен три (тiaoацетгидразид) кобальт (III) хлорид. В препаративных целях было интересно выделить комплексы кобальта (III) с ТАЦГ, содержащие другие внешнесферные анионы. Для решения этой задачи в качестве исходного вещества казалось целесообразным взять трис (тiaoацетгидразито) кобальт (III), бис (тiaoацетгидразито) никель (II), с успехом был применен для получения серии комплексов никеля (II) с ТАЦГ [2]. Бис (тiaoацетгидразито) никель (II) синтезирован по реакции прямого замещения амидогруппы в тiaoацетамиде на гидразиновую группировку в присутствии никеля (II) [1]. Для синтеза ранее известного трис (тiaoацетгидразито) кобальта (III) представляло интерес использование аналогичной реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», тiaoацетамид «ч.», гидразингидрат «ч.», уксусную кислоту «ч.д.а.».

$[\text{Co}(\text{ТАЦГ})^*]_3 \cdot n \cdot \text{HOAc}(\text{I})$. К раствору (0,03 моль) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в смеси 100 мл воды и 40 мл концентрированной HOAc добавляли 7,5г (0,10 моль) тiaoацетамида и 5 мл (0,10 моль) гидразингидрата в 50 мл воды. Раствор перемешивали на магнитной мешалке 5-6 дней для окисления Co^{II} кислородом воздуха. Образующийся коричневый осадок отфильтровали и без специальной очистки использовали в дальнейших синтезах.

$[\text{Co}(\text{ТАЦГ})^*]_3(\text{II})$. Соединение получали при перекристаллизации продукта I этанола, оно представляет собой сиренево-розовый волокнистый осадок.

$[\text{Co}(\text{ТАЦГ})]_3\text{Cl}_3(\text{III})$. 2,0г продукта I растворяли в 10 мл 2 моль HCl, раствор фильтровали, помещали на водяную баню. Через некоторое время из раствора выпадал красно-коричневый осадок, который отфильтровали и промывали этанолом.

Комплексы с внешнесферными бромид-, нитрат - и сульфат - ионами (IV-VI) выделены аналогичным способом. В случае комплекса с сульфат-ионом в реакционную среду добавляли этанол.

Все осадки высушивали в вакуумном сушильном шкафу над $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Соединения анализировали на содержание металла (титрование трилоном Б), С, Н, N.

Таблица 1. Результаты анализа комплексов

Соединение Брутто - формула	найдено вычислено (%)			
	М	N	С	Н
II	$\frac{18,0}{18,1}$	$\frac{24,8}{25,7}$	$\frac{22,7}{22,1}$	$\frac{4,5}{4,6}$
III $\frac{[Co(TAЦГ)_3]Cl_3}{C_6H_{18}Cl_3N_6S_3Co_1}$	$\frac{13,7}{13,5}$	$\frac{19,8}{19,3}$	$\frac{16,8}{16,5}$	$\frac{4,1}{4,2}$
IV $\frac{[Co(TAЦГ)_3]Br_3}{C_6H_{18}Br_3N_6S_3Co_1}$	$\frac{10,5}{10,4}$	$\frac{14,3}{14,8}$	$\frac{12,5}{12,7}$	$\frac{3,1}{3,2}$
V $\frac{[Co(TAЦГ)_3](NO_3)_3}{C_6H_{18}N_9O_9S_3Co_1}$	$\frac{11,6}{11,4}$	$\frac{24,3}{24,5}$	$\frac{14,9}{14,0}$	$\frac{3,4}{3,5}$
VI $\frac{[Co(TAЦГ)_3]_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O}{C_6H_{22}N_6O_8S_3Co_1}$	$\frac{10,9}{11,6}$	$\frac{15,7}{16,5}$	$\frac{15,6}{14,2}$	$\frac{4,4}{4,3}$

Таблица 2. Электронные спектры комплексов Co^{III} с тиацетгидразидом

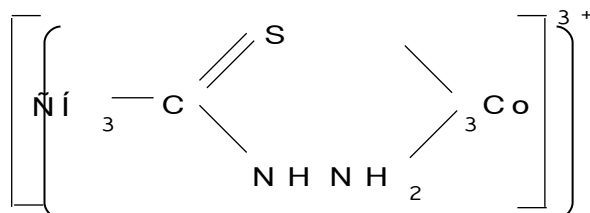
Соединение	Спектр поглощения		Спектр отражения, λ , нм	Параметр расщепления, Δ , кК
	λ , нм	Lg ϵ		
[Co(TAЦГ)*] ₃	535 420	2,64	550	19,9
[Co(TAЦГ)] ₃ Cl ₃	525 405пл	2,64	545 415	20,3
[Co(TAЦГ)] ₃ Br ₃	525 405пл	2,80	550	20,3
[Co(TAЦГ)] ₃ (NO ₃) ₃	525 405пл	2,58	550	20,3
[Co(TAЦГ)] ₃ (SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	530 410	2,48	540 420	20,4

Результаты анализа приведены в табл. 1. Содержание CH₃COOH и H₂O оценивали по кривым ТГ, снятым на дериватографе Паулик, Паулик, Эрдей. Электронные спектры поглощения для подкисленных водных растворов комплексов (спектр соединения II получали для водного раствора) были сняты на спектрофотометре SPECORD UV-VIS. Спектры диффузного отражения сняты на спектрофотометре SPECORD UV-VIS. Спектры диффузного отражения сняты Щипачевым В.А., на регистрирующем спектрофотометре Unicam SP-700A. Магнитную восприимчивость для поликристаллических комплексов измеряли методом

Фарадея при комнатной температуре. Рентгенограммы получены на дифрактометре УРС 50 ИМ (SiK_α- излучение, Ni - фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез внутрикомплексного соединения трис (тиоацетгидразито) кобальт (III) сопровождается процессом окисления кобальта (II), начинающимся сразу же после смещения компонентов, и идет во времени. Выделяемый из реакционной среды продукт I содержит 18-20% НОАс (n~1,) которая удаляется по данным ТГ в интервале 80-110⁰С, а также при перекристаллизации продукта из этанола. Все выделенные комплексы кобальта диамагнитны (низкоспиновое состояние d⁶), что свидетельствует о том, что процесс окисления Co^{II} - $\xrightarrow{[O]}$ Co^{III} прошел до конца; III и IV представляют собой кристаллические вещества, II, V и VI – рентгеноаморфны. Вода в соединении VI удаляется в интервале температур 90-110⁰С. Электронные спектры поглощения растворов комплексов не имеют существенных отличий от спектров отражения (табл. 2.). Характеристики спектров поглощения растворов комплексов III-IV совпадают с характеристиками для формы [Co(ТАЦГ)₃]³⁺, полученным в работе [2]. Наблюдаемые в видимой области спектра две полосы можно приписать d-d-переходам, обычным для кобальта (III) в искаженном октаэдрическом поле лигандов (¹A_{1g}→¹T_{1g}→¹T_{2g}). Найденные по известным уравнениям [3] параметры расщепления Δ (табл.2) свидетельствуют о наличии в [Co(ТАЦГ)₃]³⁺ координационного узла CoN₃S₃. Дополнительным подтверждением вывода об искаженной октаэдрической симметрии узлов CoN₃S₃. служат близкие спектральные характеристики [Co(ТАЦГ)₃]³⁺ и аналогичной комплексной частицы [Co(ТСК)₃]³⁺ (ТСК- тиосемикарбазид) [4,5]. Для комплекса [Co(ТСК)₃]³⁺·3H₂O кристаллическая структура расшифрована [6]: ТСК координирован атомом азота аминогруппы гидразинового остатка и атомом серы. ТАЦГ в комплексе [Co(ТАЦГ)₃]³⁺ координирован аналогично



Некоторое различие в величинах Δ для [Co(ТАЦГ)₃]³⁺ и [Co(ТСК)₃]³⁺ (Δ=19,9кК) свидетельствует о вкладе групп NH₂ и CH₃, не участвующих в координации, в электронное строение комплексов.

Литература

1. Larsen E., Trinderup P. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 261.
2. Gagel., Larsen E. Acta Chem. Scand., 1978, v. A32, p. 929.
3. Jorgesen C.K. Inorg. Chim Acta (Reviews), 1968, v, 2, p.65.
4. Ахмедли М.К., Садыкова А.М. Ж.неорг. химии, 1962, т.7,№3,с.510.
5. Самусь И.Д., Русановский Н.Д., Болга О. А., Самусь Н. М. Коорд. химия, 1981. т. 7, №1, с.122.

* * *