

## СИНТЕЗ ТА БУДОВА ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ГАЛОГЕНІДІВ КОБАЛЬТУ(II) З N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛТІУРАММОНОСУЛЬФІДОМ

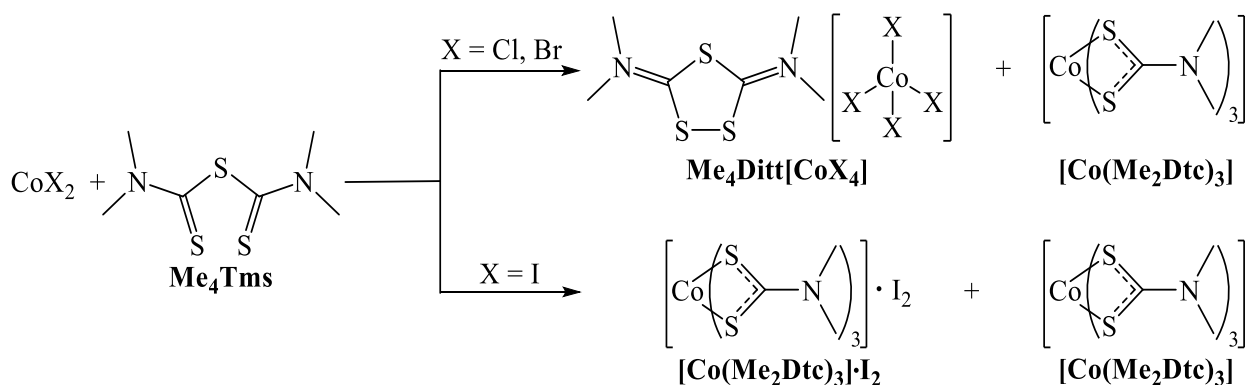
*Хитрич М.В., Сейфулліна І.Й., Шматкова Н.В.*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна, [khitrich@ukr.net](mailto:khitrich@ukr.net)

Тіурами  $R_2NC(=S)-(S)_n-C(=S)NR_2$  виділяються серед лігандів тіолатного типу унікальними комплексоутворюючими властивостями, які значною мірою визначаються будовою їх молекул. Завдяки наявності двох донорних функціональних груп C=S тіурами можуть координуватися йонами багатьох перехідних елементів і утворювати катіонні або нейтральні комплекси. Вони здатні також відновлюватися до дитіокарбаматних аніонів та окиснюватися до двозарядних катіонів. Координаційна хімія тіурамів дуже багата і не завжди передбачувана. Можливість взаємодії йонів металів з тіурами та напрямок реакцій багато в чому визначаються співвідношенням величин редокс-потенціалів систем  $M^{n+}/M^{m+}$  (йони металів у різних ступенях окиснення) та тіурам/дитіокарбаматний аніон [1].

Мета даної роботи – виявити особливості взаємодії  $CoX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) з N,N,N',N'-тетраметилтіураммоносульфідом ( $Me_4Tms$ ).

В результаті реакцій між розчинами галогенідів кобальту(II) в ацетонітрилі та  $Me_4Tms$  в хлороформі отримано по два продукти, одним із яких, незалежно від аніона, є трис(N,N-диметилдитіокарбамато)кобальт(III)  $\{[Co(Me_2Dtc)_3]\}$ . Склад та будова інших продуктів залежать від аніона солі. Так, при взаємодії  $CoI_2$  з  $Me_4Tms$  разом з відновленням тіурама до диметилдитіокарбаматного аніона, окисненням кобальту(II) до кобальту(III) відбувається окиснення  $I^-$  до  $I_2$  та утворення в результаті донорно-акцепторної взаємодії молекулярного комплексу  $[Co(Me_2Dtc)_3] \cdot I_2$ . Реакції між  $CoX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) та  $Me_4Tms$  перебігають ідентично з утворенням аніонних комплексів кобальту(II), в яких комплексоутворювач знаходиться в тетраедричному оточенні чотирьох галогенідних іонів, а зовнішня сфера являє собою двозарядний катіон 3,5-біс(диметилімініо)-1,2,4-трітіолан ( $Me_4Ditt^{2+}$ ) – продукт окиснення тетраметилтіураммоносульфіду.

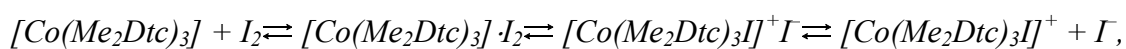


Синтезовані сполуки охарактеризовані методами елементного аналізу, кондуктометрії, магнетохімії, ІЧ та електронної спектроскопії.

В ІЧ спектрі  $Me_4Tms$  тіоамідна смуга I з основним внеском  $\nu(C-N)$  спостерігається при 1517 та 1499  $cm^{-1}$ , тобто займає проміжне положення між валентними коливаннями зв'язків C=N (1640-1690  $cm^{-1}$ ) та C-N (1250-1360  $cm^{-1}$ ). У спектрах  $Me_4Ditt[CoX_4]$  вона зміщується у височастотну область (1540  $cm^{-1}$ ), що свідчить про збільшення кратності зв'язку C-Ni дозволяє розглядати його як полярний подвійний  $\overset{+}{N} = C$ . Тіоамідна смуга IV з основним внеском  $\nu(C=S)$  у спектрах  $Me_4Ditt[CoX_4]$  не спостерігається, що вказує на відсутність тіонного сульфуру у складі катіону  $Me_4Ditt^{2+}$ . В спектральному діапазоні 350-4000  $cm^{-1}$  ІЧ спектри сполук  $Me_4Ditt[CoCl_4]$  та  $Me_4Ditt[CoBr_4]$  практично повністю співпадають, що вказує на ідентичну будову катіонів в обох випадках. Відмінності

спостерігаються лише в області валентних коливань зв'язків Co–Cl (278-315 см<sup>-1</sup>) та Co–Br (215-245 см<sup>-1</sup>). Порівняння спектрів дифузного відбиття Me<sub>4</sub>Dtt[CoX<sub>4</sub>] з електронними спектрами поглинання (ЕСП) сполук, що містять [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> та [CoBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-іони [2], дозволяє зробити висновок, що в досліджуваних координаційних сполуках атом Кобальту знаходиться в тетраедричному оточенні чотирьох галогенід-іонів. Смуги в області 4400-6100 см<sup>-1</sup> віднесені до переходу <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(F) (ν<sub>2</sub>), а більш високочастотні (13800-15900 см<sup>-1</sup>) – до переходу <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P) (ν<sub>3</sub>). Величини ефективних магнітних моментів Me<sub>4</sub>Dtt[CoX<sub>4</sub>] за кімнатної температури становлять 4,63-4,81 М.Б., що вказує на високоспіновий стан кобальту(II) (S = 3/2) та тетраедричну будову досліджуваних комплексів.

Сполуки [Co(Me<sub>2</sub>Dtc)<sub>3</sub>] і [Co(Me<sub>2</sub>Dtc)<sub>3</sub>]·I<sub>2</sub> діамагнітні є низькоспіновими комплексами кобальту(III). ІЧ спектр [Co(Me<sub>2</sub>Dtc)<sub>3</sub>]·I<sub>2</sub> мало відрізняється від спектра [Co(Me<sub>2</sub>Dtc)<sub>3</sub>]. Валентні коливання зв'язку Co–S спостерігаються при 362 см<sup>-1</sup>. Найбільших змін зазнає тіоамідна смуга IV, зміщення якої на 15 см<sup>-1</sup> в низькочастотну область вказує на участь атомів Сульфуру (донора) у зв'язуванні з Йодом (акцептором). Вивчення ЕСП [Co(Me<sub>2</sub>Dtc)<sub>3</sub>]·I<sub>2</sub> у розчинниках різної полярності показало, що середовище істотно впливає на положення, інтенсивність і форму смуг поглинання. Смуга низької інтенсивності при 15600 см<sup>-1</sup> обумовлена переходом <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1g</sub>, характерним для октаедричних низькоспінових комплексів кобальту(III). Другий дозволений за спіном перехід <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> в аполлярних апротонних розчинниках (CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>) перекривається більш інтенсивною смугою поглинання йоду і проявляється у вигляді плеча при ~21000 см<sup>-1</sup>. У полярних розчинниках (етилацетат, тетрагідрофуран, ДМФА, ацетонітрил) на цих смугах спостерігався гіпохромний ефект. У той же час інтенсивність смуги переносу заряду (27800 см<sup>-1</sup>) збільшувалася симбатно зростанню діелектричної проникності розчинника. Такі зміни в ЕСП зрозумілі з точки зору існування в зазначених розчинах рівноваг:



на зміщення яких істотно впливає природа розчинника. Величина молярної електропровідності [Co(Me<sub>2</sub>Dtc)<sub>3</sub>]·I<sub>2</sub> в ацетонітрилі (65 Ом<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup>) нижча, ніж для електролітів типу 1 : 1 (120-160 Ом<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup>) [3], отже, [Co(Me<sub>2</sub>Dtc)<sub>3</sub>I]<sup>+</sup>I<sup>-</sup> дисоціює не повністю.

Таким чином, в результаті проведеного дослідження встановлено, що реакції між CoX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) та Me<sub>4</sub>Tms є окисно-відновними, а характер і глибина протікання редокс-процесів визначаються в основному аніоном солі.

1. Бьрько В. М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
2. Cotton F.A., Goodgame D.M.L., Goodgame M. The electronic structures of tetrahedral cobalt(II) complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, No. 23. – P. 4690–4699.
3. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – Vol. 7, No. 1. – P. 81–122.