

5. *Комплексные соединения в аналитической химии: Теория и практика применения* / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш.— М.: Мир, 1975.—531 с.
6. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— М.: Химия, 1968.—304 с.
7. *Бабко А. К.* Вивчення внутрішньокмплєксних забарвлених сполук.— Наук. запіски Київ. ун-ту, 1937, вип. 3, с. 49—52.
8. *Козлов В. В., Сиднева К. М.* О светопрочности крапп-лаков из ализарина и некоторых его замещенных.— Журн. прикл. химии, 1950, 23, № 3, с. 317—326.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
22 декабря 1982 г.

УДК 546.562—547.298

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (I) С ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНОЙ

Е. С. Серета, М. В. Артеменко, М. А. Клисенко, В. И. Коваль

Этилентиомочевина (ЭТМ) является продуктом обмена фунгицидного препарата этилен-бис-дитиокарбамата и, по мнению некоторых авторов [1, 2], проявляет токсическое действие на животных и человека. Поэтому взаимодействие этилентиомочевины с солями металлов, являющимися микроэлементами живых организмов, вызывает определенный научный интерес. Данное сообщение посвящено синтезу новых координационных соединений меди (I) с этим реагентом и изучению их физико-химических свойств.

Хлорид и бромид меди (II) образуют с ЭТМ комплексные соединения состава CuЭТМCl , CuЭТМBr и CuЭТМCl_2 [3, 4]. Степень окисления меди в полученных соединениях зависит от условий синтеза. Так, при сплавлении компонентов с последующей экстракцией реакционной смеси хлороформом образуются соединения меди (II). Если реакцию проводить в водном растворе и в сильнощелочной среде, то медь (II) восстанавливается до меди (I) и образуются соединения типа CuЭТМCl , CuЭТМBr .

Интересно было исследовать возможность взаимодействия ЭТМ с солями меди (II) в более простых условиях, а также изучить влияние анионов (I^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-) на состав образующихся координационных соединений. Методики получения этих соединений и их аналитические данные (табл. 1) приведены ниже.

ЭТМ CuClH_2O (I). К насыщенному водному раствору хлорида меди (II) добавляли насыщенный водный раствор ЭТМ до изменения окраски раствора с голубой на зеленую, затем добавляли водный раствор хлорида меди (II) до выпадения белого осадка. Его отфильтровывали, промывали водой и метанолом, сушили и анализировали. Полученное соединение плохо растворяется в воде, не растворяется в органических растворителях.

ЭТМ CuBrH_2O (II), ЭТМ $\text{CuI}_2\text{H}_2\text{O}$ (III). К насыщенному водному раствору сульфата меди (II) добавляли насыщенный водный раствор ЭТМ до изменения окраски раствора с голубой на зеленую. К полученному раствору приливали водные растворы бромиды и иодида калия до выпадения белого или желтого осадков соответственно. Осадки отфильтровывали, промывали водой до исчезновения в фильтрате ионов бромиды или иодида, сушили и анализировали. Вещества плохо растворимы в воде и органических растворителях.

(ЭТМ) $_4\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IV), (ЭТМ) $_3\text{CuCH}_3\text{COO}$ (V). К насыщенным метанольным растворам сульфата или ацетата меди (II) добавляли насыщенный метанольный раствор ЭТМ до выпадения белых осадков. Их отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе. Полученные соединения хорошо растворяются в воде, плохо — в органических растворителях.

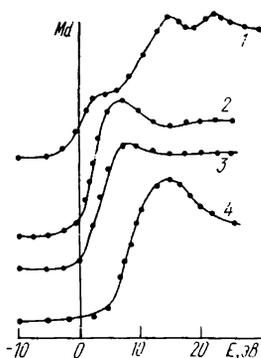
Таблица 1

Результаты анализа полученных соединений

Соединение	Молекулярная масса	Цвет	Найдено		
			Cu	Анион	N
ЭТМСuClH ₂ O	219,0	Белый	28,5	15,8	12,9
ЭТМСuBrH ₂ O	263,4	»	23,6	29,5	11,3
ЭТМСuI2H ₂ O	328,5	Светло-коричневый	18,8	38,2	7,8
(ЭТМ) ₄ Cu ₂ SO ₄ 5H ₂ O	721,0	Белый	17,2	12,8	15,1
(ЭТМ) ₃ CuCH ₃ COO	428,0	»	15,2	—	19,5

Все вещества, кроме соединения V, имеют в своем составе кристаллизационную воду, которую определяли высушиванием соединений в сушильном шкафу при 105—110°. Соединения I и II легко теряют кристаллизационную воду при высушивании их в эксикаторе над хлоридом кальция.

Для определения зарядового состояния ионов меди в синтезированных соединениях изучали *K*-края рентгеновских спектров этих соединений. Энергетическое положение *K*-края поглощения рентгеновских лучей (начального его участка) при переходе от элемента к его соединениям в соответствии с эмпирическим правилом Кундцля [5] смещается в коротковолновую сторону тем больше, чем выше степень окисления элемента в соединении. Физическое обоснование этого правила дано в работах [6, 7], в которых эмпирическое смещение рентгеноспектральных характеристик объясняется изменением энергии внутренних уровней



K-края поглощения рентгеновских лучей меди: 1 — металлическая медь; 2—CuF; 3—ЭТМСuClH₂O; 4—CuF₂.

ней атомов (благодаря учету внешнего экранирования) при изменении химической связи, обусловленной внешними электронами. На рисунке приведены полученные по методике [8] *K*-края поглощения рентгеновских лучей в металлической меди известных в валентном отношении соединений и полученных нами веществ. Кривые синтезированных соединений однотипны, поэтому на рисунке в качестве примера приведена лишь кривая, отвечающая соединению I. Сравнение кривых, характеризующих различное состояние меди, показывает, что с увеличением эффективного заряда у иона меди возрастает смещение максимума кривой в сторону больших энергий. Имеются заметные изменения и в очертаниях кривых, особенно в области «гребня» полосы. Двугорбая симметричная кривая у металлической меди переходит в одnogорбую несимметричную у CuF и CuF₂. Огибающие кривые синтезированных нами соединений приближаются к контурам кривой соединения CuF, то есть медь в этих соединениях одновалентна.

Для выяснения характера координации меди (I) с лигандом в полученных нами веществах были сняты их ИК-спектры на приборе UR-20. Использована методика прессования таблеток с KBr и растирание в вазелиновом масле. Полосы валентных колебаний ν_{NH} в этилентииомочевине находятся в области 3250, 3300 см⁻¹, а валентные и деформационные колебания группы C=S — в области 1070 и 510 см⁻¹ соответственно [9, 10]. Смещение полос $\nu_{C=S}$ и $\delta_{C=S}$ в комплексных соединениях на 20—30 см⁻¹ по сравнению с их положением в этилентииомочевине дает возможность предположить, что в этих веществах

С	Н	Вычислено, %				
		Сu	Анион	N	С	Н
16,8	3,6	29,1	16,2	12,8	16,4	3,6
14,7	3,5	24,2	30,4	10,7	13,7	3,4
10,5	2,8	19,5	38,7	8,5	11,0	3,0
19,7	3,9	17,6	13,3	15,5	20,0	4,7
26,0	4,5	14,8	—	19,6	25,2	4,2

координация лиганда с ионом металла проходит через атом серы [1, 10].

В ИК-спектрах соединений I—IV смещение полос валентных колебаний ν_{NH} не наблюдается по сравнению со свободным лигандом (табл. 2). Положение полос $\nu_{C=S}$ и $\delta_{C=S}$ сместилось на 20—35 cm^{-1} в сторону меньших частот. В ИК-спектре соединения V полоса валентных колебаний ν_{NH} по сравнению со свободным лигандом сместилась на 190, 110 cm^{-1} , а смещение полос $\nu_{C=S}$ и $\delta_{C=S}$ не наблюдается. Таким образом, в соединениях I—III координационное число 2 для меди (I) осуществляется вследствие ее координации с лигандом через атом серы и присоединения галоид-ионов. В соединении IV медь (I) связывается с двумя молекулами лиганда непосредственно через атом серы, а в соединении V — с тремя молекулами лиганда, но координация центрального атома с ЭТМ проходит через атом азота, что подтверждается литературными данными [11].

Таблица 2

ИК-спектры синтезированных соединений и свободной этилтиомочевины

Соединение	Отнесение полос, cm^{-1}			
	$\delta_{C=S}$; $\nu_{C=S}$	Смещение	ν_{NH}	Смещение
ЭТМ	525; 1010	—	3250; 3300	—
ЭТМCuClH ₂ O	490; 990	35, 20	3250; 3310	—
ЭТМCuBrH ₂ O	490; 990	35, 20	3250; 3300	—
ЭТМCuI2H ₂ O	495; 990	30, 20	3270; 3300	—
[(ЭТМ) ₂ Cu] ₂ SO ₄ 5H ₂ O	490; 990	35, 20	3250; 3310	—
(ЭТМ) ₃ CuAc	510; 1010	—	3060; 3190	190, 110

Анализ полученных результатов показывает, что анион соли меди (II) оказывает существенное влияние на состав координационных соединений и характер координации меди (I) с молекулой лиганда.

1. *Ethylene thiourea* / H. P. Stein, L. Y. Bahlman, N. A. Leidel, J. C. Parker.— Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1978, 36, N 6, p. 34—36.
2. *Seiler J. P.* Ethylenethiourea a carcinogenic and mutagenic metabolite of ethylenebis — dithiocarbamate.— J. Agr. and Food Chem., 1973, 21, N 3, p. 323—499.
3. *Devillanova F. A., Verani G.* Reaction of haloids copper (II) with—NH—CS—group, entrancing in five-membered rings.— Transit. Met. Chem., 1977, 2, N 4, p. 120—123.
4. *Devillanova F. A., Verani G.* Behaviour of the thioamido entity in five — membered rings towards.— Ibid., 1978, 3, N 1, p. 42—43.
5. *Блохин М. А.* Физика рентгеновских лучей.— М.: Гостехиздат, 1953.—455 с.
6. *Каральник С. М., Нижник С. Б.* К объяснению возникновения сателлитов в рентгеновских спектрах.— Укр. физ. журн., 1957, 2, № 3, с. 333—337.
7. *Каральник С. М., Николаева Л. Г.* Высокотемпературные исследования в инверсных сплавах.— Изв. АН СССР. Сер. Физика, 1960, 24, № 4, с. 57—61.

8. Добровольский В. Д., Каральник С. М. Изучение тонкой структуры К-спектра поглощения меди в медно-алюминиевых сплавах.— В кн.: Металлофизика: Электронные свойства металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1966, с. 97—105.
9. *Characterisation par spectroscopie infrarouge et Raman, de N-alkyl imidazolines et des methylthio-2Δ2-imidazolines correspondantes* / G. Mille, M. Guiliano G. Asscf, J. Kister.— C. R. Acad. Sci., 1978, **AB286**, N 10, p. 105—108.
10. *Devillanova F. A., Verani G. Investigation spectroscopie infrarouge imidazolidin-2-thion and-2-selon.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, pt 2, N 12, p. 1529—1531.
11. *Jilbert T. Morgan. Researches on residual affinity and coordination. Part XXX. Complex ethylenethio — carbamido — salts of univalent and bivalent metals.*— J. Chem. Soc., 1928, N 1, p. 143—148.

Киевский технологический институт пищевой промышленности

Поступила
18 мая 1982 г.

УДК 548.312.3

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ ФАЗ СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

А. М. Сыч, Ю. А. Титов

Колебательные спектры соединений $A_2B_2O_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой (СЛПС) исследовались в ряде работ [1—4]. Теоретико-групповой анализ колебаний кристалла $A_2B_2O_7$ в представлениях фактор-группы пространственной группы $C_2^2-P2_1$ выполнен в работе [2], однако в ней не описаны спектры. Спектроскопический расчет частот колебаний кристаллов $Ca_2Nb_2O_7$ с использованием модели, включающей все структурно неэквивалентные октаэдры в элементарной ячейке, а также два атома кальция, проведен в [4]. Близость кристаллического строения и колебательных спектров известных соединений с СЛПС позволяет распространить результаты расчета на всю группу слоистых перовскитоподобных соединений.

Нагреванием шихты совместноосажденных компонентов были синтезированы новые сложные фазы с СЛПС: $CaLaTiNbO_7$, $SrLnTiNbO_7$ ($Ln=La, Pr$), $SrLnTiTaO_7$ ($Ln=La, Pr, Nd$) [5], $La_4Ti_2B^{III}B^V O_{14}$ ($B^{III}=Ga, Cr, Fe, Sc$; $B^V=Nb, Ta$), $Pr_4Ti_2CrB^V O_{14}$ ($B^V=Nb, Ta$), $Pr_4Ti_2FeNbO_{14}$, $Nd_4Ti_2CrNbO_{14}$ [6], $La_4Ti_2B^{II}B^{IV} O_{14}$ ($B^{II}=Mg, Zn$; $B^{IV}=Nb, Ta$) [7]. Рентгенограммы всех новых фаз с СЛПС индицируются в моноклинной и ромбической установках, однако данные иммерсионного анализа указывают на ромбическую сингонию. Наблюдаемый закон погасания приводит к одной из пространственных групп $Pna2_1=C_2v^9$ либо $Pnam=D_{2h}^{16}$. Исследовав колебательные спектры сложных оксидных фаз с СЛПС, можно определить их некоторые структурные особенности.

ИК-спектры поликристаллических образцов в области $400-1000\text{ см}^{-1}$ снимали на приборе UR-10 в таблетках из KBr, в области $200-400\text{ см}^{-1}$ на приборе «Perkin—Elmer-325» в таблетках из CsI, ИК-спектры при температуре жидкого азота сняты на приборе UR-20 с низкотемпературной приставкой. Спектры комбинационного рассеяния снимали на приборе ДФС-24 с возбуждением от He—Ne ОКГ ($\lambda=632,82\text{ нм}$) и He—Cd ОКГ ($\lambda=441,60\text{ нм}$).

ИК-спектры поглощения основных типов синтезированных фаз с СЛПС приведены на рис. 1. Инфракрасные спектры сложных оксидных фаз с СЛПС характеризуются меньшим числом наблюдаемых полос по сравнению со спектрами бинарных соединений с СЛПС, однако общая картина спектра сохраняется (см. рис. 1, табл. 1). Упрощение ИК-спектров можно объяснить в основном статистическим распределением вводимых заместителей в В- и в А-положениях СЛПС. Это подтверждается фактом увеличения степени упрощения спектра при увеличении степени замещения.