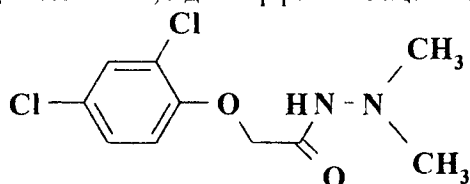


УДК 541.49+546.171.5+547.298

*К. В. Работягое, В. М. Дубовиченко, Ю. А. Малетин*

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ 3-d МЕТАЛЛОВ С N',N'-ДИМЕТИЛГИДРАЗИДОМ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Гидразиды карбоновых кислот широко используются в химии координационных соединений в качестве лигандов [1]. В значительной степени это определяется их высокой биологической активностью [2]. Достаточно детально изучена координационная химия незамещенных гидразидов и продуктов их конденсации с различными карбонильными соединениями. Для выявления роли заместителей при аминном атоме азота в реакциях комплексообразования представляется интересным сравнить координационно-химическое поведение N-алкил- и N,N-диалкилзамещенных производных ацилгидразина с незамещенными гидразидами. Среди всего многообразия веществ данного класса привлекают внимание производные арилокси-карбоновых кислот, в частности 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, комплексы гидразида, гидразонов ароматического и алифатического ряда которой с 3d-металлами хорошо изучены [3]. В данной работе описан синтез и обсуждены результаты исследования координационных соединений хлоридов некоторых металлов первого переходного ряда с N,N-диметил-N'-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразином.



Координационные соединения получены смешиванием горячих растворов хлорида соответствующего металла (5 моль в 5 мл этанола) и лиганда (10 мМ в 5 мл этанола). Реакционная смесь перемешана на магнитной мешалке при нагревании 30 минут, после чего упарена до половины первоначального объема. Выпавшие после охлаждения кристаллы выдержаны под маточником 12 часов, отфильтрованы под вакуумом, промыты холодным этанолом и высушены на воздухе.

Синтез лиганда осуществлен по следующей методике. К раствору 18 г (0,3 моль) N,N-диметилгидразина в 20 мл этанола при охлаждении до 5-10 °С прибавлен по каплям раствор 26 г (0,15 моль) хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в 60 мл диэтилового эфира. Реакционная смесь выдержана 30 минут при комнатной температуре, после чего нагрета с обратным холодильником на водяной бане до кипения. Растворители отогнаны, гидрохлорид диметилгидразина отмыт водой, полученный гидразид

перекристаллизован из спирта. Соответствие образца заявленной структуре подтверждено данными ПМР-спектроскопии (Рис.1). Удвоение набора сигналов объясняется наличием заторможенного вращения вокруг связи С-N амидного фрагмента (E;Z-изомерия).

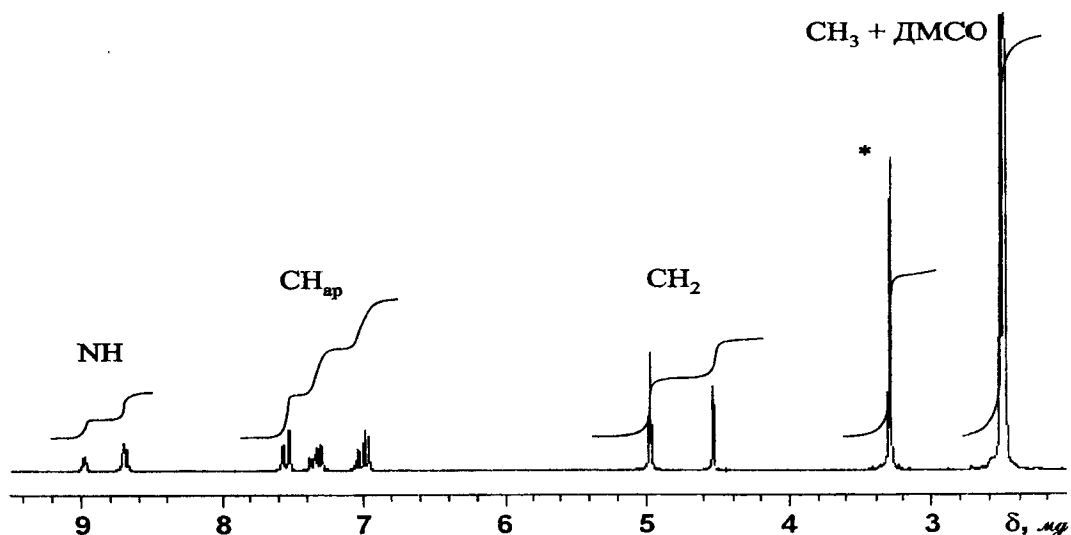


Рис. 1. ПМР-Спектр N',N'-диметилгидразида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в ДМСО-D<sub>6</sub>

Состав соединений и данные элементного анализа приведены в таблице 1. Содержание металла определено трилонометрически [4], содержание азота – по газометрическому микрометоду Дюма [5]. ИК-Спектры в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup> записаны на приборе "Specord-75IR" с использованием методики прессования в КВг. Спектры диффузного отражения в диапазоне 13300-25000 см<sup>-1</sup> получены на приборе СФ-18. Термические исследования проведены на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере. Держатель образца – платиновый тигель без крышки, эталон – прокалённый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исследуемые комплексы представляют собой кристаллические вещества, устойчивые на воздухе, хорошо растворимые в спирте и в ацетоне. Под действием воды медленно разлагаются с образованием растворимых аквакомплексов и свободного гидразида. Соединения марганца и цинка бесцветны, кобальта и никеля – ярко окрашены в характерные для данных ионов цвета (табл. 2).

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах исходного лиганда и изучаемых комплексов приведены в табл. 2. Наличие большого числа пиков различной интенсивности в диапазоне 400-550 см<sup>-1</sup>, в котором проявляются колебания связей М-N и М-O [6], не позволяет сделать однозначный вывод о взаимодействии между ионом металла и органической молекулой, поэтому наибольший интерес для выявления типа координации лиганда представляют полосы поглощения, отвечающие связям амидного фрагмента и проявляющиеся у исследуемого гидразида в виде полос "амид-I" и "амид-II" при 1650 и 1550 см<sup>-1</sup> соответственно [7]. Процесс комплексообразования приводит к смещению максимума поглощения

полосы "амид-I" на  $10-50 \text{ см}^{-1}$ , и практически не затрагивает полосу "амид-II", что более характерно для изученных ранее комплексов арилоксиацетилгидразонов этанала и ацетона [8], нежели для арилоксиацетилгидразинов, не содержащих алкильных заместителей при концевом атоме азота [3]. Этот факт может быть объяснен индукционным эффектом двух метильных групп, приводящим к повышению электронной плотности на атомах азота и кислорода гидразидного фрагмента. Полосы поглощения, соответствующие алифатической и ароматической частям лиганда не претерпевают значительных изменений. Широкая, плохо разрешенная полоса при  $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ , отвечает симметричным валентным колебаниям связей O-H молекулы воды.

Таблица 1.

Данные элементного анализа координационных соединений хлоридов кобальта, никеля, марганца и цинка с N,N'-диметилгидразидом 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Соединение *	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	M	N	H <sub>2</sub> O		M	N	H <sub>2</sub> O
[CoL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][CoCl <sub>4</sub> ]	14,43	7,08	4,0	CoC <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,35	6,81	4,4
[MnL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	8,06	8,01	5,0	MnC <sub>20</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	7,99	7,85	5,2
[NiLCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	13,43	6,24	8,0	NiC <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,75	6,53	8,4
[ZnL(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	23,04	4,65	6,0	ZnC <sub>5</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO	22,77	4,89	6,3

Таблица 2.

Наиболее информативные полосы поглощения ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах и спектрах диффузного отражения координационных соединений хлоридов кобальта, никеля, марганца и цинка с N,N'-диметилгидразидом 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Соединение	ИКС			СДО	
	$\bar{\nu}(\text{H}_2\text{O})$	"амид-I"	"амид-II"	$\bar{\nu}_{\text{max}}$	Отнесение
L	-	1650	1550	-	-
[CoL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][CoCl <sub>4</sub> ]	3200-3500	1630	1535	19230 14285	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ${}^4T_1(P) \rightarrow {}^4A_2$
[MnL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	3300-3500	1640	1540	-	-
[NiLCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3350-3450	1700	1550	>25000 15150	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E(P)$ ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2(F)$
[ZnL(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	3350-3500	1650	1545	-	-

Процесс потери воды в исследуемых координационных соединениях наблюдается в широком интервале температур (табл. 3) и сопровождается четко выраженными эндотермическими эффектами различной интенсивности. Для всех комплексов дегидратация завершается при  $170-195 \text{ }^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о внутрисферном положении молекул воды. При дальнейшем повышении температуры наблюдается быстрое уменьшение массы, связанное с термоокислительной деструкцией комплекса и последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается серией мощных экзотермических эффектов и заканчивается при температуре выше  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

\* L – N,N'-диметил-N'-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразин

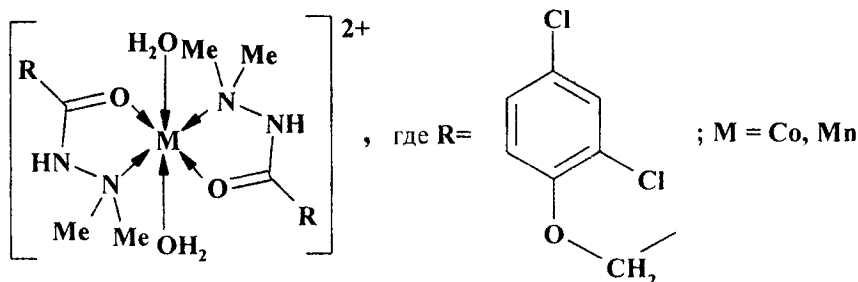
Таблица 3.

Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа координационных соединений хлоридов кобальта, никеля, марганца и цинка с N'N'-диметилгидразидом 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Соединение	Интервал температур, °С	$\Delta m$ , %	$T_{max}$ по ДТА, °С	Процесс
[CoL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][CoCl <sub>4</sub> ]	50-90	3	50	Дегидратация
	195-420	53	230	Разложение
	450-670	88	520, 560	Выгорание
[MnL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	60-100	5	75, 100	Дегидратация
	205-420	66	235, 460	Разложение
	480-690	89	590, 645	Выгорание
[NiLCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	70-95	3	90	Дегидратация
	100-175	6	120	Дегидратация
	235-275	56	270	Разложение
	480-645	94	625	Выгорание
[ZnL(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][ZnCl <sub>4</sub> ]	60-100	3	90	Дегидратация
	110-160	6	125	Дегидратация
	180-485	64	255	Разложение
	500-725	94	550, 715	Выгорание

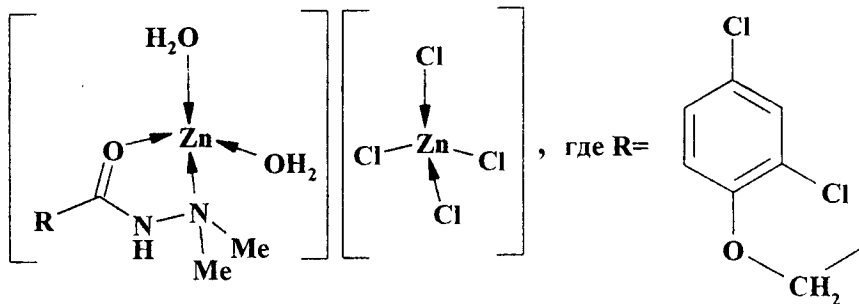
В спектре диффузного отражения соединения Ni(II) наблюдаются две полосы с максимумами поглощения при 15150 и около 25000 см<sup>-1</sup> (табл. 2), отнесённые к переходам <sup>3</sup>B<sub>1</sub>→<sup>3</sup>A<sub>2</sub>(F) и <sup>3</sup>B<sub>1</sub>→<sup>3</sup>E(P) катиона Ni<sup>2+</sup> в тетрагонально-бипирамидальном окружении [10]. В СДО соединения Co(II) зафиксированы две полосы поглощения. Полоса с максимумом при 19230 см<sup>-1</sup> отнесена к переходу <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F)→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P) центрального иона в искажённо-октаэдрическом окружении, полоса с максимумом при 14285 см<sup>-1</sup> отвечает тетраэдрической геометрии координационного полиэдра.

Сравнение результатов исследований синтезированных веществ и изученных ранее комплексов на основе незамещенного гидразида и ацилгидразонов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, позволяет предложить для соединений кобальта и марганца одинаковое строение комплексных катионов, в которых две молекулы лиганда располагаются в экваториальной плоскости и хелатируют центральный атом карбонильным атомом кислорода и аминным атомом азота.



Молекулы воды занимают аксиальные положения искаженного октаэдра. В качестве внешнесферных ионов в соединении марганца выступают хлорид-анионы,

а в соединении кобальта – ион  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Комплекс никеля также содержит шестикоординированный ион  $\text{Ni}^{2+}$ . В экваториальной плоскости расположены два хлорид-иона и молекула гидразида, образующая с центральным атомом пятичленный хелатный цикл. Молекулы воды занимают вершины бипирамиды. Координационное соединение цинка включает в свой состав комплексный катион с тетраэдрическим окружением центрального атома, образованным двумя молекулами воды и одной молекулой органического лиганда.



В качестве противоиона выступает тетрахлороцинкат-анион.

### Список литературы

1. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами: физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990. – 112 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1977. – Т. 1-2. – 590 с.
3. Шульгин В.Ф. Координационные соединения 3d-металлов с хлорарилоксикарбоновыми кислотами и их азотсодержащими производными: Автореф. дисс... докт. хим. наук. 02.00.01. Одесса, 1995. – Физико-химический институт им. Богатского АН Украины. – 24 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.:
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.:
6. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 269 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
8. Работягов К.В. Координационные соединения 3-d металлов с арилоксиацилгидразонами: Автореф. дисс... канд. хим. наук. 02.00.01. Одесса, 1994. – Физико-химический институт им. Богатского АН Украины. – 16 с.
9. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т.2. – М.: Мир, 1987. – 443 с.

Поступила в редакцию 23.06.2002 г.