

УДК 546.289.131+654.49

Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса 65026, Украина.
тел.(0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ ukr.net

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ Ge-Co КОМПЛЕКСОВ С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ 2-ГИДРОКСИ-АРИЛАЛЬДЕГИДОВ

Методом «самосборки» реагирующих компонентов в системах « GeCl_4 – пиридилоилгидразоны 2-гидроксибенз- (α -, β -, γ - H_2Ls) и 2-гидрокси-1-нафталальдегидов(H_2Lnf) – CoCl_2 – метанол» было синтезировано шесть комплексов состава $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Ls})_2\text{Ge}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I-III) и $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Lnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IV-VI). Установлен тип их электролитической диссоциации и характер термолита. Методами ИК спектроскопии, СДО и измерения магнитной восприимчивости установлено, что в (I-VI) два лиганда являются мостиковыми, находятся в дважды депротонированной форме (Ls^{2-} , Lnf^{2-}), триденратно связываются с германием ($\text{O}_{(\text{C-O})}^--\text{N}_{(\text{CH=N})}^--\text{O}_{(\text{Ph-O})}$) и моноденратно с ионом кобальта через пиридиновый атом азота. При этом сохраняется октаэдрический полиэдр германия (GeO_4N_2) и формируется тетраэдрический у кобальта.

Ключевые слова: гидразоны, тетрахлорид германия (GeCl_4), кобальт (II), комплексообразование, разнометалльные комплексы.

Введение

Гетероядерным координационным соединениям различных металлов в последние годы посвящается все увеличивающееся число публикаций. Особое внимание в них уделяется структуре, магнитным, каталитическим, спектроскопическим свойствам, а также открывающимся перспективам применения таких комплексов в различных областях науки и техники. При этом методы их синтеза, описанные в литературе, условно подразделяются на две группы: основанные на целенаправленном молекулярном дизайне и те, в которых используются процессы самоорганизации, приводящие к образованию полиядерных структур.

В первом случае в качестве строительных блоков обычно используют моноядерные комплексы с вакантными донорными центрами. Именно такие комплексы германия(IV) были получены нами ранее с пиридилоилгидразами о-гидроксиарилальдегидов [1-6], в которых атом азот пиридинового кольца можно рассматривать как потенциальный центр для связывания двух разных металлов, а их пространственная организация и конформационная гибкость обеспечивают возможность образования устойчивой полихелатной структуры. Отсутствие информации о разнометалльных комплексах германия с пиридилоилгидразами арилальдегидов побудило нас, с учётом вышеизложенного, посвятить настоящую работу исследованию возможности получения Ge-Co комплексов, определению их строения и свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали GeCl_4 «ос.ч.», $d = 1,89 \text{ г/см}^3$; кристаллогидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «хч»;

гидразиды α , β -, γ -пиридинкарбоновых кислот «хч»; 2-гидроксибензойный и 2-гидрокси-1-нафтойный альдегиды «ч» и комплексы германия (IV) состава $[\text{Ge}(\text{Ls})_2]$, $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]$ синтезированные ранее [1, 4, 5]. Органические растворители очищали по методикам [7].

Синтез пиридинойгидразонов 2-гидроксибенз- (H_2Ls : α - H_2Ps , β - H_2Ns , γ - H_2Is) и 2-гидрокси-1-нафталъдегидов (H_2Lnf : α - H_2Pnf , β - H_2Nnf , γ - H_2Inf) проводили реакцией конденсации альдегидов с эквимолярным количеством гидразида соответствующей кислоты в метаноле по общей методике [8]. Чистоту полученных гидразонов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в элюентах хлороформ : ацетон = 1:10 (H_2Ls) и хлороформ : метанол = 20:1 (H_2Lnf). Идентификацию проводили по $t_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$): α - H_2Ps (165), β - H_2Ns (190), γ - H_2Is (240), α - H_2Pnf (170), β - H_2Nnf (240), γ - H_2Inf (255). Выход 75-85%. Основные частоты в ИК спектрах, cm^{-1} : $\nu(\text{OH})=3420$, 3450; $\nu(\text{NH})=3230$, 3190, 3200, 3275; $\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}=3050$, 2930; $\nu(\text{C}=\text{O})=1680$, 1670; $\nu(\text{C}=\text{N})=1625$, 1620; $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{кольца}}=1600$, 1580, 1490; $\delta(\text{NH})=1560$, 1540; $\nu(\text{Ph-O})=1286$ -1290.

Комплексы $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Ps})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Ns})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Is})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Pnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Nnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (V), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Inf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (VI) синтезировали по следующей методике: к горячим ($t = 50$ - 55°C) метанольным растворам 0,002 моль лигандов H_2Ps ($V=15$ мл), H_2Ns ($V=15$ мл), H_2Pnf ($V=60$ мл), H_2Nnf ($V=75$ мл), H_2Inf ($V=65$ мл) и взвеси H_2Is (0,002 моль в 20 мл) прибавляли при непрерывном перемешивании GeCl_4 ($V=0,12$ мл, молярное соотношение GeCl_4 : лиганд = 1:2). Образовавшиеся окрашенные растворы (желтые в случае H_2Ls и оранжевые для H_2Lnf) выдерживали при температуре 50°C в течение 10 минут и прибавляли, продолжая перемешивание, метанольный раствор хлорида кобальта(II) (0,001 моль). При этом в случае синтеза комплексов (IV-VI) практически сразу наблюдалась кристаллизация из зеленых растворов осадков темно-оливкового цвета. Для выделения ярко-зеленых соединений (I-III) соответствующие зеленые растворы выдерживали в течение 5-10 мин при температуре 40°C до начала кристаллизации, а затем оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре для полноты осаждения. Соединения отделяли на фильтре Шотта, промывали ацетонитрилом (2×5 мл), сушили при 80°C до постоянной массы, а затем анализировали на содержание хлора, германия и кобальта. Результаты элементного анализа и выход комплексов приведены в таблице 1.

Полученные соединения анализировали на хлор – меркурометрически [9], германий, кобальт – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе «Optima – 2100 DV» фирмы «Perkin – Elmer». Удельную электропроводность 10^{-3} М диметилформамидных растворов соединений I-VI измеряли в ДМФА с помощью цифрового измерителя «Экономикс – эксперт», тип электролита определяли в соответствии с таблицами [10]. Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 600°C со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 100 мг, держатель образца – платиновый тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры поглощения ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75 IR. Магнитную восприимчивость разнометалльных комплексов определяли по методу Гуй на установке, изготовленной на кафедре общей химии и полимеров Одесского национального университета. Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 9.

Обсуждение результатов

В данной работе были использованы известные в литературе методы получения разнометалльных комплексов: с использованием однороднометалльных комплексов в

качестве конструкционных блоков и метод «самосборки» — одновременное взаимодействием всех реагирующих компонентов

Ранее было установлено, что GeCl_4 образует с пиридилоилгидразами салицилового альдегида (H_2Ls) комплексы-неэлектролиты состава $[\text{Ge}(\text{Ls})_2](1-3)$ и $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2](4-6)$, в которых реализуется тридентатная координация дважды депротонированной формы лиганда через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и оксигрупп. С учётом того, что (1-6) содержат вакантный пиридиновый атом азота, способный связываться со вторым металлом, их использовали в качестве «конструкционных блоков» для синтеза на их основе Ge-Co комплексов. Однако исследование систем «комплексы (1-6) — $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ », показало что (1-6) непосредственно не взаимодействуют с хлоридом кобальта (II) и разнометалльные комплексы таким методом получить не удаётся.

Использование метода «самосборки» позволило выделить из системы « $\text{GeCl}_4 - \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) - \text{CoCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ » шесть координационных соединений, в которых по результату элементного анализа (табл. 1) реализуется молярное соотношение $\text{Ge} : \text{Co} : \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) : \text{Cl} = 1 : 1 : 2 : 2$. Соединения представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМФА и ДМСО (с последующим разложением в течение 24 ч), средне — в метаноле (с разложением) и ацетонитриле (концентрация $< 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и нерастворимые в ацетоне, нитробензоле, хлороформе. По результатам измерения электропроводности в ДМФА (свежеприготовленные растворы), комплексы являются двухионными электролитами ($\kappa = 60-75 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$), что позволило, с учётом элементного анализа приписать им следующий состав: $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Ls})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (I-III), $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Lnf})_2\text{Ge}]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (IV-VI). Следует отметить, что комплексы такого состава образуются независимо от молярного соотношения исходных реагентов ($\text{GeCl}_4 : \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) : \text{Co} = 1 : 1 : 1, 2 : 1 : 1, 1 : 1 : 2, 2 : 1 : 2$).

Термолиз I-VI начинается эндоэффектом в интервале температур $90 - 135^\circ\text{C}$ (100°C) и сопровождается убылью массы (табл. 2). В соответствии с расчетами по ТГ ($\Delta m = 5.0-5.1\%$ для I-III и $4.2-4.8\%$ для IV-VI) и результатами изотермического закаливания образцов I-VI при температуре 120°C с последующим анализом твердого остатка на содержание хлора, при этом эффекте происходит удаление двух молей кристаллизационной воды ($\% \text{Cl} = 10.10-10.21\%$ и $8.91-8.93\%$ для продуктов закалки I-III и IV-VI соответственно; для $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Ls})_2\text{Ge}]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\mu-\text{Lnf})_2\text{Ge}]\text{Cl}$ вычислено 10.16% и 8.82% соответственно).

После участка стабильности ($135-220^\circ\text{C}$) на термограммах комплексов наблюдается второй эндоэффект в интервале температур $210 - 310^\circ\text{C}$ с потерей массы по ТГ $7.3-7.6\%$ для I-III и $6.7-6.8\%$ для IV-VI. С учётом того, что комплексы затем термически устойчивы вплоть до температуры $460-500^\circ\text{C}$, была проведена вторичная закалка образцов при температуре 300°C . Анализ твердого остатка ($\% \text{Cl} = 5.51-5.52\%$ для I-III и $4.75-4.77\%$ для IV-VI) показал, что при этом эффекте происходит удаление одного моля хлороводорода. Однако, расчёты убыли массы по ТГ и в результате закалки ($\Delta m_{\text{зак}}$) позволили сделать вывод, что дегидрохлорирование сопровождается дополнительным удалением одного моля H_2O . В интервале температур $460-600^\circ\text{C}$ на термограммах I-VI наблюдается ряд экзоэффектов, сопровождающихся значительной убылью массы по ТГ ($38-50\%$), связанных с деструкцией и выгоранием органической части молекулы.

Способ координации лигандов в комплексах определяли методом ИК спектроскопии, с использованием как литературных данных [11-14], так и ранее полученных нами [1-5]. Сравнение ИК спектров комплексов I-VI, гидразонов, а также нейтральных хелатов $[\text{Ge}(\text{Ls})_2]$ (1-3) [1-4] и $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]$ (4-6) [5] показало, что в разнометалльных комплексах сохранился координационный узел германия, реализующийся в комплексах состава $\text{Ge} : \text{H}_2\text{Ls}(\text{H}_2\text{Lnf}) = 1 : 2$ (1-6).

Таблица 1.
Результаты химического анализа синтезированных соединений I–VI

№	Найдено, %						Брутто-формула	Вычислено, %					Выход, %	
	Ge	Co	N	C	H	Cl		Ge	Co	N	C	H		Cl
I	9,85	7,98	11,37	42,46	3,21	9,61	$C_{26}H_{20}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	9,88	8,03	11,43	42,47	3,27	9,67	59
II	9,91	7,86	11,46	42,35	3,32	9,57	$C_{26}H_{20}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	9,88	8,03	11,43	42,47	3,27	9,67	64
III	9,81	8,1	11,41	42,43	3,25	9,58	$C_{26}H_{20}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	9,88	8,03	11,43	42,47	3,27	9,67	70
IV	8,68	7,01	10,04	48,86	3,39	8,45	$C_{34}H_{24}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	8,69	7,07	10,06	48,89	3,35	8,51	81
V	8,65	6,98	10,09	48,92	3,26	8,58	$C_{34}H_{24}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	8,69	7,07	10,06	48,89	3,35	8,51	86
VI	8,74	7,1	9,96	48,81	3,33	8,52	$C_{34}H_{24}N_6O_3GeCoCl_2 \cdot 2H_2O$	8,69	7,07	10,06	48,89	3,35	8,51	85

Таблица 2.

Результаты исследования термической устойчивости (I-VI)

соединение	Температурный интервал $\Delta T(t_{\max}, ^\circ\text{C}) \uparrow \downarrow$	$T_{\text{зак}}$	$\Delta m_{\text{зак}}, \%$	Δm (ТГ), %	$\Delta m_{\text{теор}}, \%$
I	90-130 (100 \downarrow)	120	4,9	5,0	-H ₂ O=4,9
	220-300 (290 \downarrow)	300	7,4	7,3	-(HCl+H ₂ O)=7,4
	500-600(520 \uparrow , 565 \uparrow)			46	
II	100-130 (120 \downarrow)	120	4,8	5,0	-H ₂ O=4,9
	200-290 (220 \downarrow)	300	7,4	7,5	-(HCl+H ₂ O)=7,4
	500-600 (520,570)			48	
III	100-135 (120 \downarrow)	120	4,9	5,1	-H ₂ O=4,9
	200-290 (280 \downarrow)	300	7,4	7,6	-(HCl+H ₂ O)=7,4
	480-600 (520 \uparrow , 540 \uparrow)			38	
IV	90-130 (120 \downarrow)	120	4,4	4,6	-H ₂ O=4,3
	220-310 (290 \downarrow)	300	6,6	6,7	-(HCl+H ₂ O)=6,5
	470-600 (465 \uparrow , 510 \uparrow , 520 \uparrow)			48	
V	90-130 (120 \downarrow)	120	4,5	4,2	-H ₂ O=4,3
	210-300 (290 \downarrow)	300	6,5	6,8	-(HCl+H ₂ O)=6,5
	460-600 (470 \uparrow , 500 \uparrow , 520 \uparrow)			45	
VI	100-135 (120 \downarrow)	120	4,4	4,8	-H ₂ O=4,3
	200-310 (260 \downarrow , 300 \downarrow)	300	6,7	6,8	-(HCl+H ₂ O)=6,5
	480-600 (480 \uparrow , 520 \uparrow , 560 \uparrow)			50	
	460-600(500 \uparrow , 560 \uparrow)			40	

Так, в спектрах I-VI, также как в ИК спектрах комплексов германия:

- отсутствуют полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ и $\delta(\text{NH})$, наблюдающиеся в спектрах лигандов; следует отметить, что идентификация частот $\nu(\text{OH})$ в спектрах I-VI была затруднена из-за наличия интенсивной полосы $\nu_s(\text{OH})$ и $\nu_{as}(\text{OH})$ координированной воды в области $3530\text{--}2250\text{ см}^{-1}$;
- присутствуют интенсивные полосы скелетных колебаний фрагмента $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ при $1600\text{--}1605\text{ см}^{-1}$;
- повышаются частоты $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ на $\sim 20\text{ см}^{-1}$ и понижаются частоты азометиновой группы $\nu(\text{C}=\text{N})$ на 10 см^{-1} ;
- появляются новые полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 680\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Ge}-\text{N}) \sim 620\text{ см}^{-1}$ по сравнению с лигандами.

Эти изменения свидетельствуют о том, что во всех комплексах лиганд связывается с германием в дважды депротонированной форме через атомы азота азометиновой и кислорода оксиазинной и окси-групп. Таким образом, с учётом установленного состава в I-VI реализуется координационный узел GeO_4N_2 .

При сравнении ИК спектров в области деформационных колебаний пиридинового кольца было обнаружено, что в спектрах комплексов I-VI они проявляются при $\sim 1010\text{--}1015$, $635\text{--}640$, $410\text{--}420\text{ см}^{-1}$, а в спектрах комплексов $[\text{Ge}(\text{Ls})_2]$ и $[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]$ совпадают с соответствующими частотами, характерными для лигандов (~ 995 , 620 , 400 см^{-1}) [1, 4, 5, 11]. Наряду с этим в спектрах I-VI появляются новые полосы: в области $795\text{--}805\text{ см}^{-1}$ и $430\text{--}460\text{ см}^{-1}$, которые можно идентифицировать как веерные колебания координированной воды и валентные колебания связей $\nu(\text{Co} \leftarrow \text{O})$ и $\nu(\text{Co} \leftarrow \text{N})$ соответственно. На основании этого был сделан вывод о том, что в разнометалльных комплексах кобальт (II) связывается с пиридиновыми атомами азота, а лиганды выполняют мостиковую функцию; строение координационного узла германия (КЧ=6, октаэдр) сохраняется таким же, как и в его моноядерных комплексах.

Координационное число $\text{Co}(\text{II})$, равное четырем, насыщается за счет дополнительных связей с хлоридным ионом и молекулой воды. Его координационный полиэдр в составе комплексов I-VI определяли, исходя из данных СДО и значений магнитной восприимчивости. Данные приведены в табл. 3.

Отмеченные электронные переходы в спектрах диффузного отражения поликристаллических соединений позволяют интерпретировать их в приближении сохранения тетраэдрической симметрии центрального атома металла (табл. 3) [15]. Переходы

Таблица 3.

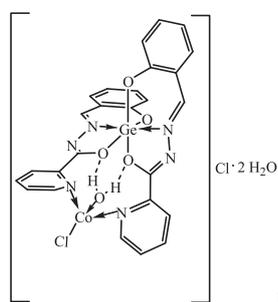
Спектроскопические параметры и величины эффективных магнитных моментов комплексов I-VI

Соединение	Электронный переход, см^{-1}		$\mu_{\text{эф.}}$ М.Б. ($T=295\text{K}$)
	ν_2	ν_3	
	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\text{F})$	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\text{P})$	
I	6094-4930	15893-14312	4,25
II	6095-4937	15954-14384	4,18
III	6096-4889	15895-14289	4,24
IV	6092-4865	15894-14316	4,21
V	6098-4902	15896-14400	4,14
VI	6096-4866	15890-14471	4,01

$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(F)$ и $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(P)$ проявляются в виде мультитуплетов в ближней ИК и видимой областях соответственно.

Величины $\mu_{эфф}$ для I-VI однозначно указывают на образование высокоспиновых тетраэдров [16]. Более высокие по сравнению с чисто спиновым ($\mu_{эфф}=3,87$ М.В.) значения эффективных магнитных моментов обусловлены большим вкладом орбитальной составляющей, которая является функцией поля лигандов и симметрией комплекса.

Таким образом, на основании совокупности данных физико-химических методов исследования для всех синтезированных разнометалльных комплексов можно предложить аналогичное строение, показанное на примере комплекса I:



Список литературы

1. Сейфуллина И.И. О комплексообразовании $GeCl_4$ с салицилальгидами β - и γ -пиридинкарбоновых кислот (H_2Ns, H_2Is) в метаноле. Кристаллическая и молекулярная структура $[GeCl_2(NsHCl)CH_3OH] \cdot CH_3OH$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. Журн. неорган. химии. – 2004. – Т.49, № 3. – С.401-407.
2. Сейфуллина И.И. Особенности комплексообразования тетрахлорида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, №3. – С. 228-234.
3. Сейфуллина И.И. О комплексообразовании $GeCl_4$ с α -, β -, γ -пиридилоил-(*o*-R-бензоил)гидразами салицилового альдегида ($H_{21}s, R-H_{21}s$, где $R=H, OH, NH_2$) в бензоле. Кристаллическая и молекулярная структура $[Ge(2-NH_2Bs)_2] \cdot CH_3OH$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, №.7. – С. 992-998.
4. Сейфуллина И.И. Особенности взаимодействия $GeCl_4$ с пиколиноилгидразоном салицилового альдегида (H_2Ps). Кристаллическая и молекулярная структура $[GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot HCl)] \cdot 0,5CH_3OH$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, №.11. – С. 1676-1682.
5. Сейфуллина И.И. Бисхелаты Ge(IV) с пиридилоилгидразами 2-гидрокси-нафталяльдегида. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса с изоникотиноилгидразоном (H_2Inf) – $[Ge(Inf \cdot HCl)_2] \cdot 5H_2O$ // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, №4. – С. 486.
6. Сейфуллина И.И. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридилоил)гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов // Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В. Вісник ОНУ. – 2007. - Т.13, №2. С. 5-26.
7. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ./ Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
9. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу / Ключников Н.Г.– М.: Химия, 1965. – 104 с.
10. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Geary W.J. Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P.81-122.
11. Dutta R.L. Coordination chemistry: Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhydrazones and related ligands // Dutta R.L., Hossain Md., Munkir. J. of Scientific and Ind. Research. – 1985. – Vol.44. – P.635-674.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Пер. с англ./ Наканиси К. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. / На-

- камото К. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
15. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Ливер Э. – М.: Мир, 1987. – Т.2 – 443 с.
16. Зеленцов В.В. Магнетохимия и электронная спектроскопия координационных соединений кобальта (II) // Зеленцов В.В., Богданов А.П. Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21, №8. – С. 2003-2021.

Н.В. Шматкова, І.Й. Сейфулліна

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна.
тел.(0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ ukr.net

СИНТЕЗ ТА БУДОВА РІЗНОМЕТАЛЬНИХ GE-CO КОМПЛЕКСІВ З ПІРИДИНОЇЛГІДРАЗОНАМИ 2-ГІДРОКСИАРІЛАЛЬДЕГІДІВ

РЕЗЮМЕ

Методом «самозбірки» реагуючих компонентів у системах «GeCl₄ – піридиноїлгідрозони 2-гідроксибенз- (α-, β-, γ-H₂Ls) та 2-гідрокси-1-нафтальдегідів(H₂Lnf) – CoCl₂ – метанол» було синтезовано комплекси: [Co(Cl)(H₂O)(μ-Ls)₂Ge]Cl 2H₂O (I-III) і [Co(Cl)(H₂O)(μ-Lnf)₂Ge]Cl 2H₂O (IV-VI) і встановлено тип їх електролітичної дисоціації та характер термолізу. Методами ІЧ спектроскопії, СДВ та вимірюванням магнітної сприйнятливості встановлено, що в (I-VI) два ліганди є містковими, знаходяться у двічі депротонаній формі (Ls²⁻, Lnf²⁻), триденратно зв'язуються з атомом германію (O_{(C-O)}}-N_{(CH=N)}}-O_{(Ph-O)}}) та моноденратно з іоном кобальту через піридиновий атом нітрогену При цьому зберігається октаедричний поліедр германію (GeO₄N₂) та формується тетраедричний у кобальта.

Ключові слова: гідрозони, тетрахлорид германію (GeCl₄), кобальт (II), комплексоутворення, різнометальні комплекси.

N.V. Shmatkova, I.I. Seifullina

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical faculty, Department of general chemistry and polymers Dvoryanskaya St., 2,
Odessa, 65026, Ukraine
Tel. (0482)32-61-70; e-mail: nshmatkova@ ukr.net

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HETEROMETAL GE-CO COMPLEXES WITH 2-HYDROXYARYLALDEHYDES PYRIDINOYLHYDRAZONES

Summary

By the method of self-assembly of the reacting components in the systems “GeCl₄ – pyridinoylhydrazones 2-hydroxybenz- (α-, β-, γ-H₂Ls) and 2-hydroxy-1-naphth-aldehydes (H₂Lnf) – CoCl₂ - methanol” six complexes of the composition [Co(Cl)(H₂O)(μ-Ls)₂Ge]Cl 2H₂O (I-III) and [Co(Cl)(H₂O)(μ-Lnf)₂Ge]Cl 2H₂O (IV-VI) have been synthesized. Their electrolytic dissociation type and thermolysis character have been stated. It has been stated by the methods of IR spectroscopy, diffuse reflectance spectra, and magnetic susceptibility measurements two ligands in the (I-VI) to be bridged, doubly deprotonated (Ls²⁻, Lnf²⁻), and tridentately linked to germanium (O_{(C-O)}}-N_{(CH=N)}}-O_{(Ph-O)}}) and monodentately linked to cobalt ion via pyridine nitrogen atom. At that germanium geometry holds the octahedral (GeO₄N₂) and cobalt one forms the tetrahedral shape.

Keywords: hydrazones, germanium tetrachloride (GeCl₄), cobalt (II), complexation