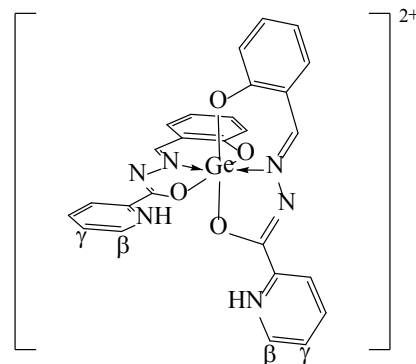
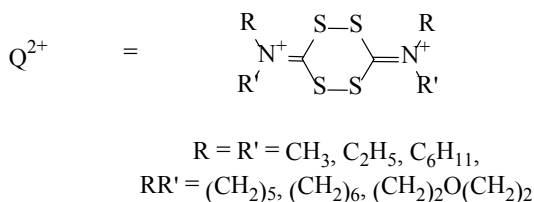


СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТЕТРАХЛОРОКОБАЛЬТАТОВ(II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ КАТИОНАМИ

Хитрич Н.В., Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: khitrich@ukr.net

В продолжение систематических исследований комплексообразования кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты и тетрахлорида германия(IV) с гидразами арилальдегидов в настоящей работе синтезированы и изучены координационные соединения  $Q[CoCl_4]$ , где



Синтез соединений осуществлен различными методами:

- взаимодействием дитиокарбаматов кобальта(III)  $[Co(S_2CNRR')_3]$  с хлором;
- окислительно-восстановительной реакцией  $CoCl_2$  с тиурамдисульфидами  $RR'NC(S)S-SC(S)NRR'$ ;
- “самосборкой” реагирующих компонентов из систем “ $GeCl_4 - \alpha-, \beta-$  или  $\gamma$ -пиридиноилгидразон 2-гидроксибензальдегида –  $CoCl_2 - CH_3OH$ ”.

Состав и индивидуальность выделенных соединений установлены методами элементного и рентгенофазового анализов. Наличие в составе соединений  $Q[CoCl_4]$  анионов тетрахлорокобальтата(II) подтверждено данными ИК, электронной, рентгеноэлектронной, EXAFS спектроскопий и магнетохимии. Величины эффективных магнитных моментов  $Q[CoCl_4]$  при комнатной температуре варьируют в интервале 4,63–4,91 М.Б., что указывает на высокоспиновое состояние кобальта(II) ( $S = 3/2$ ) в этих комплексах. Изменение молярной парамагнитной восприимчивости  $Q[CoCl_4]$  в интервале температур 105–300 К подчиняется закону Кюри-Вейсса. Сопоставление спектров диффузного отражения  $Q[CoCl_4]$  со спектрами поглощения соединений, содержащих  $[CoCl_4]^{2-}$ -ионы, позволяет сделать вывод, что в исследуемых комплексах кобальт(II) находится в тетраэдрическом окружении четырех хлоридных ионов. Полосы в области 4500–6100  $cm^{-1}$  отнесены к переходу  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F) (v_2)$ , а более высокочастотные (14400–15900  $cm^{-1}$ ) – к переходу  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P) (v_3)$ . В ИК спектрах  $Q[CoCl_4]$  полосы в области 278–315  $cm^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями связей  $Co-Cl$ . По данным рентгеноэлектронной спектроскопии энергия связи  $Co2p$  в  $Q[CoCl_4]$  равна 781,1 эВ, что достаточно близко к состоянию кобальта(II) в  $Cs_2[CoCl_4]$  ( $E = 781,2$  эВ). Все модули Фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS  $CoK$ -краев для соединений  $Q[CoCl_4]$  состоят только из основного пика с  $r = 1,79-1,83$  Å, который однозначно соответствует рассеянию на ближайших координационных сферах, состоящих из четырех атомов хлора. Межатомные расстояния  $Co-Cl$  составляют 2,25–2,26 Å.

Строение катионов 3,6-ди( $RR'$ -иминио)-1,2,4,5-тетратиана установлено по данным ИК, рентгеноэлектронной и рентгеновской эмиссионной  $SK_{\beta}$ -спектроскопий. Методом PCA доказано наличие протонированной формы  $\alpha-, \beta-$  или  $\gamma$ -пиридиноилгидразонов 2-гидроксибензальдегида ( $H_2L$ ) в составе комплексов  $[GeCl_2(L \cdot HCl) \cdot CH_3OH]$ . Сравнительным анализом их ИК спектров и комплексов  $Q[CoCl_4]$ , а также  $[Ge(L \cdot HCl)_2]$  установлено, что во всех рассматриваемых соединениях сохраняется  $O_2N_2O$ -координированная енольная форма лигандов, протонированных по пиридиновому азоту. Анализ МФТ EXAFS  $GeK$ -краев также показал, что основной пик для образцов  $Q[CoCl_4]$  соответствует рассеянию фотоэлектронной волны на шести ближайших атомах азота и кислорода лигандов, составляющих первую координационную сферу германия(IV).

Изучена термическая устойчивость соединений  $Q[CoCl_4]$ . На основании анализа кривых нагревания, количественных расчетов по кривым ТГ, а также результатов исследования некоторых промежуточных продуктов термолитического разложения предложены наиболее вероятные схемы термического разложения соединений  $Q[CoCl_4]$ .

Исследовано влияние комплексов  $Q[CoCl_4]$  на активность энзимов гидролитического действия – пептидаз *Bacillus thuringiensis* ИМВ В-7324, амилаз *Bacillus subtilis* 147 и *Aspergillus flavus* var. *oryzae* 80428, рамнозидаз *Eupenicillium erubescens* 248 и *Cryptococcus albidus* 100 и на рост культуры условно патогенной бактерии *Staphylococcus aureus*.