УДК 546.289.131+654.49

И. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, В. Н. Ткаченко
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ (IV) С ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬГИДРАЗОНАМИ ОРТОПРОИЗВОДНЫХ (-OH, -NO_2, -Cl, -NH_2) БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействием $GeCl_4$ с N-[R-бензоил]гидразонами диметиламинобензальдегида (R-HBdb, где R = 2-OH, 2-Cl, 2-NO_2, 2-NH_2; HBdb = C_6H_4-CO-NH-NCH-C_6H_4-$N(CH_3)_2$) в бензоле получены комплексы $[Ge(2\text{-}OH\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (I), $[Ge(2\text{-}Cl\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (II), $[Ge(2\text{-}NO_2\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (III) и $[Ge(2\text{-}NH_2\text{-}Bdb\text{-}HCl)_2Cl_2]$ (IV). Состав и строение соединений определены на основании данных элементного анализа, электропроводности, масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК и ^1H ЯМР спектроскопий. Установлено, что лиганды во всех комплексах координированы бидентатно через атомы азота азометиновой и кислорода оксиазинной групп с образованием пятичленных циклов, при этом в соединении IV лиганд представляет собой гидрохлорид.

Ключевые слова: диметиламинобензальдегид, бензоилгидразон, гидрохлорид, тетрахлорид германия, комплексообразование.

Известно, что биологическая активность и токсичность соединений одного класса существенно меняется в зависимости от введения в их молекулу различных функциональных групп и даже от расположения последних. Это указывает на целесообразность изучения комплексообразования одного центрального атома с рядом органических молекул, отличающихся наличием и расположением заместителей. Поэтому для установления закономерностей, определяющих взаимосвязь физико-химических свойств, строения и биологической активности нами в настоящей работе в качестве объектов исследования были взяты тетрахлорид германия ($GeCl_4$) и четыре диметиламинобензальгидразона орто-замещенных бензойной кислоты (R-HBdb, где HBdb = C_6H_4-CO-NH-NCH-C_6H_4-$N(CH_3)_2$), отличающиеся природой заместителя (R = OH, Cl, NO_2, NH_2). Причина, по которой был сделан этот выбор, состоит в том, что в последние годы возрос интерес исследователей к разнообразной биологической активности, проявляемой германийсодержащими соединениями [1 – 3].

В задачу настоящего исследования входило разработать методики синтеза новых координационных соединений германия (IV), провести их всестороннее исследование методами масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК и ^1H ЯМР спектроскопий, установить влияние природы заместителя на состав и строение образующихся комплексов.

© И. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, В. Н. Ткаченко, 2002

В работе использованы $GeCl_4$ "осч", гидразиды 2-OH, 2-Cl, 2-NO_2 и 2-NH_2-замещенных бензойной кислоты, полученные по общей методике гидразинолизом хлорангидридов соответствующих ортозамещенных бензойных кислот [4], диметиламинобензальдегид "ч". Органические растворители (бензол, ДМФА, CH_3OH) очищали и абсолютировали по методикам [5].

Гидразоны получали конденсацией диметиламинобензальдегида с вышеуказанными гидразидами в метаноле по общей методике [4]. Выход 75 – 90 %. Их идентифицировали по наличию пика в масс-спектрах и температурам плавления (m/z$[M]^+$, $t_{пл.}$, °C: 2-OH – $[283]^+$, 260; 2-Cl – $[301]^+$, 200; 2-NO_2 – $[312]^+$, 170; 2-NH_2 – $[282]^+$, 175).

Синтез комплексных соединений $[Ge(2\text{-}OH\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (I), $[Ge(2\text{-}Cl\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (II), $[Ge(2\text{-}NO_2\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (III), $[Ge(2\text{-}NH_2\text{-}Bdb{\cdot}HCl)_2Cl_2]$ (IV) осуществляли следующим образом: к насыщенным при t = 80 °C бензольным растворам 0,005 М лиганда (2-Cl-, 2-NO_2-, 2-NH_2-HBdb) и взвеси 2-OH-HBdb (0,005 М в 100 мл) прибавляли при непрерывном перемешивании 0,0025 М $GeCl_4$. При этом в случае 2-NH_2-HBdb практически сразу наблюдалось образование аморфного осадка. Для выделения I – III реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа, затем отгоняли бензол до V = 15 мл и оставляли на кристаллизацию. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали холодным бензолом и сушили при t = 80 °C до постоянной массы.

Элементный анализ соединений выполняли на полуавтоматическом CHN-анализаторе, хлор определяли меркурометрически [6], а германий титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты на приборе Иономер ЭВ-74 [7]. Молярную электропроводность 10^{-3} М растворов в нитробензоле и ДМФА измеряли с помощью кондуктометра C.L.R.E. 7-8.

Результаты элементного анализа, и некоторые физико-химические характеристики комплексов I – IV представлены в табл.1.

ИК-спектры поглощения (400 – 4000 $см^{-1}$) лигандов и комплексов I – IV, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75IR.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000 °C со скоростью 10 град/мин. Масс-спектры снимали на приборе МХ-1320 путем прямого ввода пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ. Дифрактограммы соединений записывали на дифрактометре Дрон-3 с CoK_a-излучением и Fe-фильтром. Спектры ЯМР растворов комплексов и лигандов в ДМСО-d_6 регистрировали на спектрометре VXR-300 фирмы Varian на ядрах ^1H (300 Мгц). Химические сдвиги сигналов пересчитывали на шкалу ТМС.

Индивидуальность и чистота I – IV были подтверждены рентгенофазовым анализом: IV-рентгенаморфно, а штрих–рентгенограммы I – III характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний, что исключает примеси исходных лигандов.

Комплексы I – III представляют собой кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, CH_3OH, бензоле и нитробензоле, а IV – аморфное вещество, растворимое в ДМФА и CH_3OH.

Таблица 1

Данные элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики комплексов I-IV

№ комплекса	Окраска	Брутто-формула	Найдено / вычислено					$\lambda(C_6H_5NO_2)$, $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot моль^{-1}$	Выход, %
			Ge	Cl	N	C	H		
I	желтая	$C_{32}H_{32}N_6O_4GeCl_2$	10,0 / 10,26	9,8 / 10,03	11,7 / 11,87	54,24 / 5427	4,48 / 4,52	8,3	70
II	желтая	$C_{32}H_{30}N_6O_2GeCl_4$	10,0 / 9,75	18,9 / 19,7	10,9 / 11,28	52,0 / 51,57	43 / 4,03	12,9	65
III	желто-оранжевая	$C_{32}H_{30}N_8O_6GeCl_2$	9,1 / 9,48	9,1 / 9,27	14,5 / 14,63	50,2 / 50,16	3,8 / 3,92	9,5	71
IV	оранжевая	$C_{32}H_{36}N_8O_2GeCl_4$	9,3 / 9,32	18,21 / 18,24	14,41 / 14,38	49,29 / 49,32	4,63 / 4,62	230-330 (ДМФА)	85

С учетом данных электропроводности комплексы I – III являются неэлектролитами, а значение молярной электропроводности IV увеличивается во времени и достигает значения пятиионного электролита (табл.1). Это, повидимому, связано с постепенным вытеснением ионов хлора из координационной сферы молекулами ДМФА (к сожалению, в других растворителях IV нерастворим).

Все комплексы неустойчивы в условиях масс-спектрометрического исследования методом электронного удара, так как в их масс-спектрах были обнаружены только пики осколочных ионов, возможно, из-за бидентатной координации лигандов [3].

Различный состав комплексов I – III и IV нашел отражение в характере их термического распада. Так, начало термолиза I – III протекает однотипно и сопровождается эндоэффектом при температурах: I – 270, II – 240, III – 230 ^{0}C и убылью массы на ТГ (Δm, %: I –10,5; II – 10,7; III – 10,0). В соответствии с расчетами по ТГ ($\Delta m_{теор}$(2HCl), %: I –10,3; II – 9,8; III – 9,5) и результатами изотермического закаливания I –III с последующим анализом твердых остатков, при этом эффекте происходит удаление двух молекул хлороводорода. Для IV в интервале температур 140 – 260 ^{0}C наблюдаются два эндоэффекта с убылью массы на ТГ: 170 ^{0}C (Δm = 10,8 %) и 240 ^{0}C (Δm = 11,0 %). Согласно расчетам каждый эндоэффект сопровождается отщеплением двух молекул HCl ($\Delta m_{теор}$(2HCl) = 9,78 %). Ступенчатый характер процесса дегидрохлорирования указывает на различную природу связывания ионов хлора в комплексе.

Способ координации лигандов в I – IV определяли совокупностью методов ИК и ^{1}H ЯМР спектроскопий. Так полосы поглощения, характерные для ν(NH) и ν(C=O), найденные в ИК-спектрах всех лигандов в области 3300- 3220 см$^{-1}$ и 1660 – 1680 см$^{-1}$, в спектрах I – IV отсутствуют [8]. Наряду с этим в их ^{1}H ЯМР-спектрах исчезает сигнал “иминного”протона группы (-NH-C=O) (табл. 2) [9].

Этот факт, а также появление в ИК-спектрах комплексов новых полос, характерных для колебаний оксиазинного фрагмента (-N=C-O-) с частотами 1550 см$^{-1}$ и 1290 см$^{-1}$ и ν(Ge-O) ~ 680 см$^{-1}$ указывают на связывание лигандов через кислород оксиазинной группировки, образующейся в результате депротонирования енольной формы лиганда [8].

Вероятность депротонирования 2-OH-HBdb в составе комплекса I за счет OH-группы гидразидного фрагмента была исключена на основании того, что спектры ^{1}H ЯМР лиганда и I одинаково характеризуются наличием сигналов протонов фрагмента (Ar-OH) при 12,609 м.д. и 12,019 м.д. соответственно, а ИК-спектры содержат полосы валентных колебаний OH-группы в области 3360 – 3340 см$^{-1}$ [9]. Смещение сигнала протона данной группы в сильное поле в ^{1}H ЯМР-спектре комплекса обусловлено, вероятно, разрывом внутримолекулярных водородных связей, присутствующих в лиганде.

Замыкание цикла происходит за счет азометинового атома азота, свидетельством чему является сдвиг сигнала протона данной группы в ^{1}H ЯМР-спектрах I – IV в слабое поле (табл. 2).

Данные, полученные в результате исследования ^{1}H ЯМР-спектров позволили с высокой точностью установить факт координации германия через азометиновый азот. Метод ИК-спектроскопии в этом случае оказался недостаточно ин-

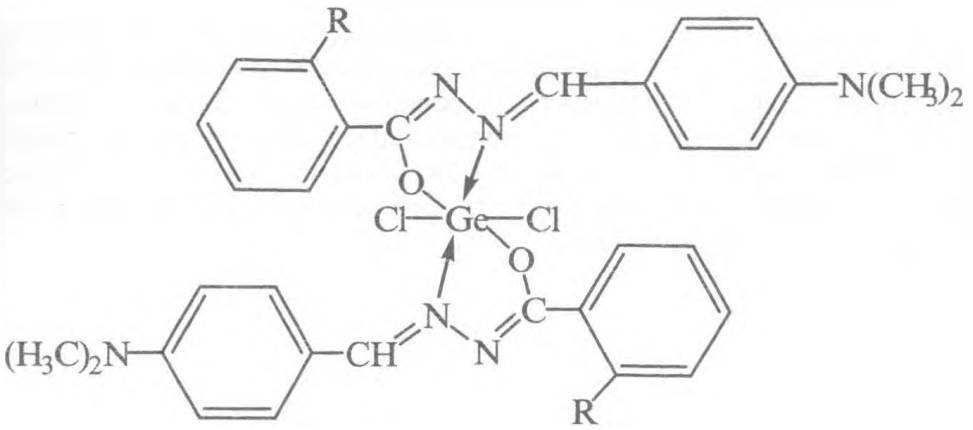
формативен, так как полоса ν(C=N) накладывается на ν(CH) кольца в области 1600 см$^{-1}$ [8]. Тем не менее, подтверждением связывания с атомом азота служит появление в ИК-спектрах комплексов новой полосы ν(Ge←N) в области ~620 см$^{-1}$ [10].

Таблица 2

Данные ^{1}H ЯМР-спектроскопии гидразонов и I – IV

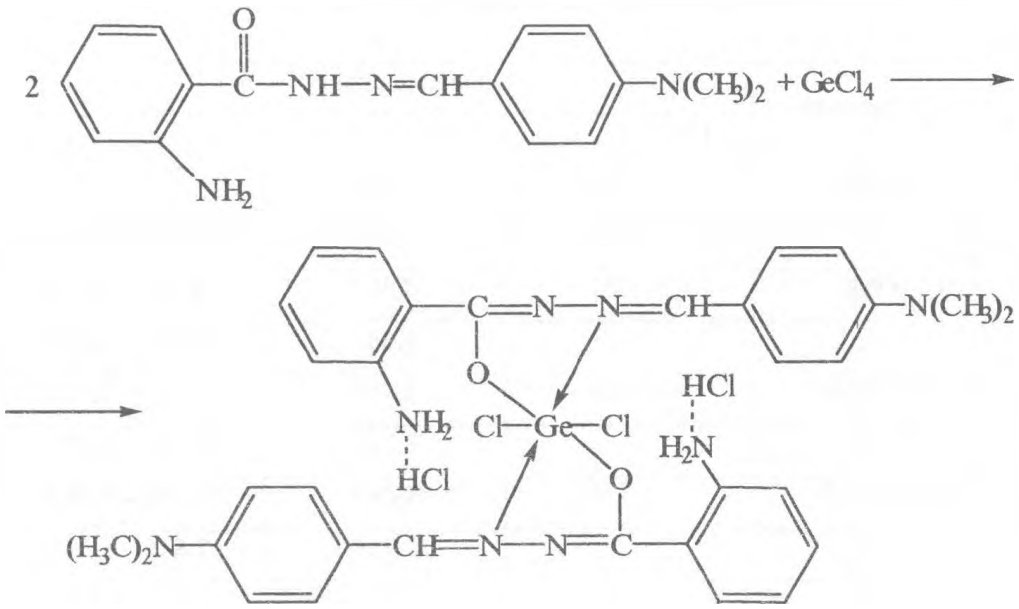
Соединение	Химические сдвиги (σ, м.д.)		
	HN-C=O, м.д.	HC=N, м.д.	$H_{аром.}$, м.д.
2OH-HBdb	11,783	8,454	8,454 – 6,794
I	—	8,592	8,170 – 6,928
2Cl-HBdb	11,762	8,421	8,423 – 6,730
II	—	8,601	8,245 – 6,510
2NO_2-HBdb	11,760	8,564	8,242 – 6,660
III	—	8,726	8,123 – 6,712
2NH_2-HBdb	11,329	8,249	7,504 – 6,562
IV	—	8,756	7,815 – 6,794

Таким образом, координационный узел в комплексах I – IV формируется за счет группировки $GeCl_2$ и бидентатной координации двух молекул лиганда в депротонированной форме:



R = OH, Cl, NO_2, NH_2

Из этого следует, что наличие в составе комплекса IV четырех ионов хлора можно объяснить только координацией лигандов в нем в форме гидрохлорида, что происходит в результате взаимодействия выделяющегося в реакционной среде хлороводорода с аминогруппой лиганда. Появление HCl связано с депротонированием енольной формы лиганда при образовании связи Ge-O:



В ИК-спектре IV это находит отражение в низкочастотном смещении на 20 $см^{-1}$ полосы $\nu(Ar\text{-}NH_2)$, наблюдающейся в спектре 2-NH_2-HBdb в области 3420 $см^{-1}$, а в ^1H ЯМР-спектре – в появлении при 6,631 м.д. сигнала обменного взаимодействия протона гидрохлорида с протонами группы Ar-NH_2 в присутствии H_2O из ДМФА и ионов хлора (2-NH_2-HBdb: $\delta(Ar\text{-}NH_2)$ = 6,331 м.д.) [11].

Таким образом, замена заместителя в гидразидном фрагменте диметиламинобензальгидразонов не приводит к изменению способа их координации с Ge(IV). Однако, при наличии в молекуле лиганда дополнительной основной группы, как в случае IV – NH_2, происходит ее протонирование и образование комплексов, в состав которых лиганд входит в виде соли, в частности, гидрохлорида. Предстоит провести сравнительные испытания токсичности и биологической активности синтезированных комплексов.

Литература

1. *Луковиц Э.Я.* Биологическая активность соединений германия. – Рига: Зинатне, 1990. – 191 с.
2. *Сейфуллина И.И., Ткаченко В.Н., Марцинко Е.Э., Шматкова Н.В.* Координационные соединения германия и их биологическая активность // Вестник ОГУ. Серия "Химия". – 1998. – Т.2. – С. 19-22.
3. *Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Мазепа А.В.* Координационные соединения германия (IV) с нитрозамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида // Коорд. химия. – 2002. – Т.28., № 1. – С. 17-20.
4. *Вейганд-Хильгетат.* Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
5. *Горд А., Форд Р.* Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
6. *Ключников Н.Г.* Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965. – 223 с.
7. *Назаренко В.В.* Аналитическая химия германия. - М.: Наука, 1973. – 541 с.
8. *Dutta R.L., Munkir Hossain.* Coordination Chemistry of Acyl, Aroyl, Heteroaroyl Hydrazones and Related Ligands // Journal of Scientific and Industrial Research. – 1985. – V.44. – P. 635 – 674.
9. *Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Тошев М.Т., Алексеев В.В., Дустов Х.Б.* Синтез и строение смешанолигандных комплексов на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида // Ж. общей химии. – 1990. – Т.60, № 11. – С. 2549 – 2561.
10. *Сейфуллина И.И.* Растворяющие и комплексообразующие функции органических кислот в направленном синтезе координационных соединений. // Дис.... д.х.н. – Одесса, 1990. 330 с.
11. *Наканиси И.К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. — 125 с.

Шматкова Н.В, Сейфулліна І.Й., Ткаченко В.М.
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ (IV) З ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗАЛЬГІДРАЗОНАМИ ОРТО-ПОХІДНИХ (-OH, -NO_2, -Cl, -NH_2) БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

Резюме

Взаємодією $GeCl_4$ з N-[R-бензоїл]гідразонами диметиламінобензальдегіду (R-HBdb, де R = 2-OH, 2-Cl, -2-NO_2, 2-NH_2; HBdb = C_6H_4-CO-NH-NCH-C_6H_4-$N(CH_3)_2$) у бензолі отримані комплекси $[Ge(2\text{-}OH\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (I), $[Ge(2\text{-}Cl\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (II), $[Ge(2\text{-}NO_2\text{-}Bdb)_2Cl_2]$ (III) і $[Ge(2\text{-}NH_2\text{-}Bdb\ HCl)_2Cl_2]$ (IV). Склад та будова сполук встановлені за даними елементного аналізу, електропровідності, мас-спектрометрії, термогравіметрії, ІЧ та ^1H ЯМР спектроскопій. Встановлено, що ліганди у комплексах координуються через атоми азоту азотометинової та оксигену оксиазинної груп, при цьому у сполуці IV ліганд – гідрохлорид.

Ключові слова: диметиламінобензальдегід, бензоїлгідразон, гідрохлорид, тетрахлорид германію, комплексоутворення.

Shmatkova N.V., Seifullina I.I, Tkachenco V.N.
Odessa National University, Chemical Faculty,
Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryankaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEXES OF GERMANIUM (IV) WITH DIMETHYLAMINOBENZALDEHYDE O-DERIVATIVES (-OH, -NO_2, -Cl, -NH_2) OF BENZOIC ACID

Summary

Coordination compounds of Ge (IV) with dimethylaminobenzaldehyde N-[R-benzoyl]hydrazone (R-HBdb, R = 2-OH, 2-Cl, 2-NO_2, 2-NH_2; HBdb = C_6H_4-CO-NH-NCH-C_6H_4-N$(CH_3)_2$) such as [Ge(2-OH-Bdb)$_2Cl_2$] (I) [Ge(2-Cl-Bdb)$_2Cl_2$] (II), [Ge (2-NO_2-Bdb) $_2Cl_2$] (III) and [Ge(2-NH_2-BdB HCl)$_2Cl_2$] (IV) were synthesized from benzene. Their structures were determined on conductivity, mass-spectrometry, thermogravimetry, IR, ^{1}H NMR spectroscopies. It has been shown, that ligands are coordinated by germanium as bedentatecyclic ones by nitrogen atom of the azomethin and oxygen atom of oxyazin groups, ligand is hydrochloride in IV.

Keywords: dimethylaminobenzaldehyde, benzoylhydrazone, hydrochloride, tetrachloride of germanium, complexformation.