

УДК 546.289.131+541.49

Н. В. Шматкова, І. Й. Сейфулліна, В. М. ТкаченкоОдеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна**ПРО КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТЕТРАХЛОРИДУ
ГЕРМАНІЮ З ГІДРАЗИДАМИ АРОМАТИЧНИХ
КИСЛОТ**

Синтезовані комплексні сполуки германію (IV) з гідрозидами бензойної кислоти (НВ) та її *o*-гідрокси- (2-ОН-НВ) і *o*-амінопохідних (2-NH₂-НВ) складу [Ge(НВ)₄Cl₂]Cl₂ (I), [Ge(2-ОН-НВ)₄Cl₂]Cl₂ (II), [Ge(2-NH₂-НВ)₄Cl₂]Cl₂ (III). Будову отриманих комплексів обґрунтовано даними елементного аналізу, електропровідності, термогравіметрії, мас-спектрометрії та ІЧ спектроскопії. Доказана монодентатна координація молекулярної форми ліганду в отриманих комплексах через азот аміногрупи гідрозидного фрагмента.

Ключові слова: тетрахлорид германію, гідрозид, комплексоутворення.

Більшість гідрозидів, зокрема ізонікотинової [1] та антранілової [2] кислот володіють фізіологічною активністю, яка збільшується при комплексоутворенні. Так, комплекси гідрозидів з d-металами проявляють різноманітну активність: бактерицидну, протипухлинну та інші [3].

Це відкриває широкі перспективи для синтезу координаційних сполук бінарної дії, які складаються із фізіологічно активного металу-комплексоутворювача та зазначених лігандів. Особливо це актуально для германію, так як новий етап у розвитку його хімії як раз і пов'язаний з виявленням різноманітної біологічної активності багатьох його координаційних сполук [4].

В задачу цього дослідження входило синтезувати нові координаційні сполуки германію з гідрозидами бензойної (НВ), 2-гідрокси- (2-ОН-НВ) та 2-амінобензойної (2-NH₂-НВ) кислот, визначити їх склад, властивості та будову.

У роботі були використані тетрахлорид германію (GeCl₄) марки "о.с.ч." (ρ = 1,89 г/см³), ароматичні кислоти: бензойна, 2-гідрокси-, 2-амінобензойні кваліфікації "х.ч.", гідрозингідрат "ч.", а також бензол, метанол, діетиловий ефір, які абсолютували згідно методикам [5].

Гідрозиди кислот були отримані по схемі 1 з використанням методики [6]:

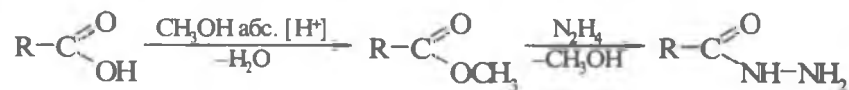


Схема 1

Отримані гідрозиди ідентифіковані по температурам плавлення [7] і даним мас-спектрів.

Для одержання комплексів до насиченого при $t = 78^\circ\text{C}$ розчину 0,04 М ліганду у бензолі додавали при перемішуванні 0,01 М GeCl₄. Утворені білі осадки одра-

зу відфільтровували на фільтрі Шота, промивали ефіром і сушили в ексікаторі над хлоридом кальцію.

Елементний аналіз продуктів виконували на напівавтоматичному CHN-аналізаторі, хлор визначали меркуриметрично [8], а германій – потенціометричним титруванням трипірокатехінгерманієвої кислоти [9]. Електропровідність мілімолярних розчинів вимірювали на кондуктометрі “ІКЛІМ”. Мас-спектри електронного удару знімали на приборі МХ-1320 шляхом прямого уводу проби в область іонізації при іонізуючій напрузі 40 еВ.

Результати елементного аналізу та деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук наведені у таблиці 1.

Термічну стійкість отриманих сполук досліджували на Q-дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей у статичній повітряній атмосфері в температурному інтервалі 20-800 °С. Швидкість нагрівання 5 °С/хв., тримач зразка – платиновий тигель без кришки, маса наважки складала 100 мг, еталон α -Al₂O₃. ІЧ спектри поглинання (400-4000 см⁻¹) зразків, пресованих з КВг, записували на спектрофотометрі “Spesord 75-IR”.

У відповідності з даними хімічного аналізу і електропровідності, для синтезованих сполук були запропоновані формули, достовірність яких була підтверджена даними мас-спектрометрії.

З таблиці видно, що комплекси I-III є трьохіонними електролітами. Вказаний склад з урахуванням того, що валентність германію дорівнює чотирьом, а координаційне число – шести, свідчить про те, що молекули лігандів входять до комплексу у молекулярній формі з монодентатною координацією.

Дослідження термічних властивостей сполук I-III показало, що характер їх розкладу надто складний, проте можна знайти загальні риси їх термічної поведінки, обумовлені, певно, однаковим складом.

Початок розкладу супроводжується дегідрохлоруванням при 120-130 °С (↓). Подальші екзоэффекти при t = 210-230 °С обумовлені деструкцією органічної частини молекули. Порівняння термограмів комплексів і лігандів показало, що на цьому етапі терморозклад проходить для них однотипно з відривом ароматичних радикалів. Останнє взагалі характерно для комплексів з гідрозидами із зв'язком метал-гідразидний фрагмент [10]. Терморозклад закінчується високотемпературним вигоранням органічної частини речовини у інтервалі 400-600 °С з утворенням GeO₂.

Спосіб координації лігандів визначали методом ІЧ спектроскопії. ІЧ спектри розглянутих гідразидів характеризуються наявністю специфічних складних смуг $\nu(\text{NH})$ і $\nu(\text{NH}_2)$ в області 3000-3350 см⁻¹. Поряд з цими смугами в ІЧ спектрах 2-ОН-НВ та 2-NH₂-НВ спостерігаються смуги $\nu(\text{OH}) = 3380 \text{ см}^{-1}$ і $\nu(\text{Ar-NH}_2) = 3450 \text{ см}^{-1}$, відповідно [11]. У спектрах I-III $\nu(\text{NH})$ і $\nu(\text{NH}_2)$ зміщуються у низькочастотну область, при цьому в області $\nu(\text{Ar-NH}_2)$ і $\nu(\text{OH})$ значного зміщення не спостерігається. Певно, такі зміни у ІЧ спектрах можна пояснити утворенням координаційного зв'язку германію з азотом аміногрупи гідразидного фрагменту. Підтвердженням цьому служить поява нової смуги $\nu(\text{Ge-N})$ у спектрах I-III в області 700-720 см⁻¹ [12]. Смуга біля 1660-1675 см⁻¹ відповідна за коливання групи C=O, в ІЧ спектрах комплексів не тільки не знижується, але й трішки збільшується. Це вказує на відсутність зв'язку карбонільної групи з германієм. Останнє знаходиться у відповідності з тим, що для германію у неводних середовищах характерна координація по азоту [12].

Тому для комплексів I-III з урахуванням оптимізації енергетичних параметрів були запропоновані схеми будови (рис. 1) з монодентатною координацією по аміногрупі гідразидного фрагменту.

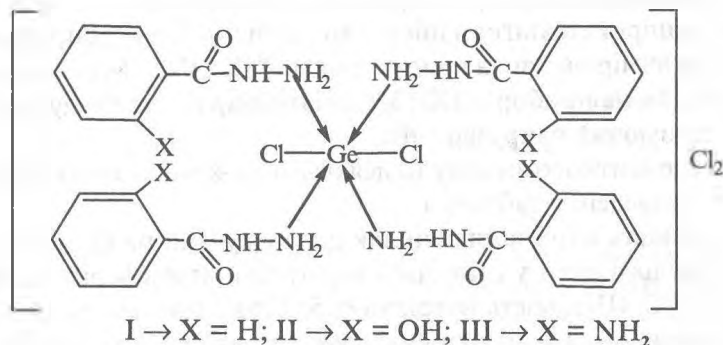


Рис. 1. Загальна схема будови комплексів I-III.

Тут простежується аналогія з комплексами GeBr_4 , $\text{Ge}(\text{NCS})_4$, $\text{GeCl}_2(\text{NCS})_2$ з гідрозидами нікотинової (ГНК), ізонікотинової (ГІНК), піколінової (ГПК) кислот складу $\text{GeX}_4 \cdot 4\text{L}$, $\text{Ge}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{L}$, $\text{GeX}_2(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{L}$ [4] на відміну від комплексів d-металів, у яких ГНК [13], ГІНК [14], НВ [15] і 2-ОН-НВ [16] проявляють себе як бідентатні ліганди.

Таблиця 1

Дані елементного аналізу, електропровідності і мас-спектрометрії комплексів I-III

№ комплексу	Склад комплексу	Знайдено розраховано					$\lambda/\text{ДМФА}$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot$ моль^{-1}	M/z; I, %
		Ge	Cl	N	C	H		
I	$[\text{Ge}(\text{HB})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	9,2	18,4	14,8	11,0	4,0	137	616 $[\text{Ge}(\text{HB})_4]^+$ 36 $[\text{HCl}]^+$
		9,5	18,7	14,8	11,1	4,2		
II	$[\text{Ge}(2\text{-OH-HB})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	8,4	17,0	13,4	10,0	3,8	140	681 $[\text{Ge}(2\text{-OH-HB})_4]^+$ 36 $[\text{HCl}]^+$
		8,8	17,2	13,6	10,2	3,9		
III	$[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-HB})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	8,4	16,8	20,3	10,0	4,2	125	680 $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-HB})_4]^+$ 36 $[\text{HCl}]^+$
		8,8	17,2	20,4	10,2	4,4		

Література

1. Альберт А. Избирательная токсичность. — М.: Медицина, 1989. — Т. 1. — 400 с.
2. Черноброви Н. И., Кожевников Ю. В. А.с. 14999890 (СССР). Бюлл. изобретений, 1990. — № 4.
3. Хакимов Х. Х. О комплексных соединениях некоторых 3d-ионов с биоактивными веществами // Автореферат докт. дис. — Ташкент, 1976. — 43 с.
4. Лукевиц Э. Я. Биологическая активность соединений германия. — Рига: Зинатне, 1990. — 191 с.

5. Беккер Х. Органикум. — М.: Мир, 1992. — Т. 2. — 472 с.
6. Работягов К. В. Координационные соединения 3d-металлов с арилоксиацилгидразонами. Дисс. ... канд. хим. наук. — Симферополь, 1994. — 130 с.
7. Потехин А. А. Свойства органических соединений. — Ленинград: Химия, 1984. — 520 с.
8. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 223 с.
9. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. — М.: Наука, 1973. — 264 с.
10. Чундак С. Ю. Координационная химия 3d-металлов с полидентатными производными гидразина. Дисс. ... док-ра. хим. наук. — Ужгород, 1996. — 174 с.
11. Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
12. Сейфуллина И. И. Комплексы тетрахлорида германия с некоторыми азотсодержащими ароматическими и гетероциклическими соединениями. Дисс. .. канд. хим. наук. — Одесса, 1970. — 174 с.
13. Цивадзе А. Ю. Комплексные соединения кадмия с гидразидом пиколиновой кислоты // Коорд. химия. — 1977. — Т. 3. — Вып. 8. — С. 1164-1173.
14. Попель А. А. Исследование комплексообразования меди (II) и никеля (II) с гидразидами ароматических кислот в водных растворах // Неорг. химия. — 1975. — Т. 10. — Вып. 7. — С. 1917-1920.
15. Боос Г. А. Комплексообразование меди (II) и никеля (II) с гидразидом бензойной кислоты в водно-диметилсульфоксидных растворах // Неорг. химия. — 1985. — Т. 30. — Вып. 12. — С. 3102-3105.
16. Харитонов Ю. Л., Мачхошвили Р. Н. Изучение комплексных соединений металлов с гидразидом салициловой кислоты // Неорг. химия. — 1974. — Т. 19. — Вып. 6. — С. 1564-1568.

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

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ С ГИДРАЗИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Резюме

Синтезированы комплексные соединения германия(IV) с гидразидами бензойной кислоты (НВ) и ее о-гидроксо- (2-ОН-НВ) и о-аминопроизводных (2-NH₂-НВ) состава [Ge(НВ)₄Cl₂]Cl₂ (I), [Ge(2-ОН-НВ)₄Cl₂]Cl₂ (II), [Ge(2-NH₂-НВ)₄Cl₂]Cl₂ (III). Строение полученных комплексов подтверждено данными элементного анализа, электропроводности, термогравиметрии, масс-спектрометрии и ИК спектроскопии. Доказана монодентатная координация молекулярной формы лиганда в полученных комплексах через атом аминогруппы гидразидного фрагмента.

Ключевые слова: тетрахлорид германия, гидразид, комплексообразование.

Shmatkova N. V., Seifullina I. I., Tkachenko V. N.

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

ABOUT COMPLEX FORMATION GERMANIUM TETRACHLORIDE WITH AROMATIC ACIDS HYDRAZIDES

Summary

The complex compounds of germanium(IV) with benzoic acid and its o-hydroxy- and o-aminoderivatives hydrazides (НВ, 2-ОН-НВ and 2-NH₂-НВ respectively) of the formulae [Ge(НВ)₄Cl₂]Cl₂ (I), [Ge(2-ОН-НВ)₄Cl₂]Cl₂ (II), [Ge(2-NH₂-НВ)₄Cl₂]Cl₂ (III) have been synthesized. The structure of the obtained complexes has been stated by elemental analysis, conductivity measurement, thermogravimetry, mass spectrometry and IR spectroscopy data. The monodentate coordination of molecular form of ligand in obtained complexes by hydrazide fragment aminogroup nitrogen has been proved.

Key words: germanium tetrachloride, hydrazide, complex formation.