

УДК 546-386:535.343-15

Л.Ю.Роман, С.Ю.Чундак

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Zn(II) І Cd(II) З ГІДРАЗИДОМ 4-НІТРОБЕНЗЕНОВОЇ КИСЛОТИ

Координаційні сполуки Zn(II) і Cd(II) з гідразидом 4-нітробензенової кислоти (Г4-НБК) синтезовано із гарячих етанольних або водно-етанольних розчинів. Обговорено особливості будови комплексів на основі даних ^1H ЯМР, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії, рентгеноструктурного аналізу та квантово-хімічних розрахунків.

ВСТУП. Синтез і дослідження координаційних сполук елементів з біоактивними органічними лігандами є одним із перспективних шляхів пошуку нових сполук, які проявляють біологічну активність. Саме такими лігандами і є більшість органічних речовин із складною будовою та наявністю в їх структурі атомів N, S, O, P, серед яких значне місце займають органічні похідні гідразину. Останні використовують у медицині в якості лікарських препаратів [1]. Дослідженнями ряду авторів [2–4] встановлено, що координаційно зв'язаний метал є більш біоактивним і менш токсичним, ніж його неорганічна сіль. Крім того, поєднання в одному комплексі мікроелемента і біоактивної органічної речовини може призвести до синергізму при їх дії. Саме так серед координаційних сполук знайдено багато фізіологічно активних речовин [1].

Актуальність такого дослідження для цинку (II) та кадмію (II) обумовлена необхідністю розвитку їх стереохімічних уявлень в області координаційної хімії *p*-елементів з поліфункціональними лігандами типу бензгідразидів, які у відповідності з описаними вище властивостями є зручними модельними системами.

Мета даної роботи — синтез координаційних сполук нітратів і хлоридів цинку та кадмію з гідразидом 4-нітробензенової кислоти (Г4-НБК), встановлення їх складу та будови, виявлення донорних атомів, що беруть участь у координації, а також таутомерної форми ліганду, яка координується до центрального іона металу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано солі названих вище металів (ZnCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) марки х.ч. Гідразид 4-нітробензенової кислоти було синтезовано дією етилового ефіру 4-ніт-

робензенової кислоти (марки х.ч.) на гідразин-гідрат (марки х.ч.) по відповідній методиці [5]. Одержані продукти ідентифіковано за результатами хімічного аналізу, ЯМР ^1H , ІЧ-спектрів.

Синтезовані сполуки, доведені до повітряно-сухого стану, піддавали аналізу на вміст металу, нітрогену, карбону, гідрогену та хлору. При визначенні металу наважку комплексу розклали при нагріванні із сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот, після чого вміст металу встановлювали по відомій методиці комплексометричного титрування [6]. Нітроген визначено по мікрометоду Дюма [7], карбон та гідроген — методом Прегля [7], хлор — об'ємним методом з попереднім спалюванням наважки в оксигені [7].

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (I). Сполуку одержано зливанням нагрітих етанольних розчинів, що містили відповідно 1.5 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 1.8 г 4-нітробензгідразиду (молярне співвідношення $\text{Me:L}=1:2$). Загальний об'єм розчину 50.00 cm^3 . Через 1 год почали виділятися голчасті кристали жовтого відтінку, які відфільтрували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становив 73 % від теоретичного. Осад добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді, етанолі і ацетоні, не розчинний у бензолі, толуолі і хлороформі. $T_{\text{пл}} = 220^\circ\text{C}$ (спалахує).

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:1 одержуємо сполуку вказаного вище складу.

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$ (II). До гарячого спиртового розчину, що містив 1 ммоль кадмійдінітрату, приливали гарячий етанольний розчин 1 ммоль 4-нітробензгідразиду при рН 4–5. Після

Т а б л и ц я 1

Результати хімічного аналізу (%) координаційних сполук 4-нітробензгідразиду з деякими солями Zn^{2+} та Cd^{2+}

Me		C		H		N		Cl	
Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія
				$C_7H_7N_3O_3$					
		46.31 ± 0.03	46.41	3.76 ± 0.02	3.90	23.07 ± 0.02	23.19		
				$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$					
11.34 ± 0.02	11.47	29.38 ± 0.03	29.52	2.64 ± 0.01	2.83	19.55 ± 0.03	19.67	—	—
				$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$					
13.52 ± 0.03	13.60	34.82 ± 0.02	34.95	2.84 ± 0.03	2.91	16.30 ± 0.01	17.48	14.54 ± 0.02	14.77
				$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$					
18.08 ± 0.03	18.18	27.13 ± 0.01	27.26	2.57 ± 0.01	2.61	18.15 ± 0.04	18.17	—	—
				$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$					
20.48 ± 0.02	20.60	30.70 ± 0.03	30.78	2.39 ± 0.02	2.57	15.22 ± 0.02	15.39	12.83 ± 0.02	13.01

охолодження, через годину, випадали прозорі дрібні кристали жовтуватого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становив 70 % від теоретичного. Осад добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, толуолі, ацетоні і хлороформі. $T_{пл} = 210$ °С.

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:2 одержуємо комплекс наведеного вище складу.

$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$ (III). До гарячого спиртового розчину, що містив 1 ммоль кадмійдинітрату, приливали гарячий етанольний розчин 1 ммоль 4-нітробензгідразиду (Г4-НБК). Після охолодження, через добу, випадали прозорі дрібні кристали жовтого кольору. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 60 % від теоретичного. Осад добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, толуолі, ацетоні і хлороформі. $T_{пл} = 165$ °С (спалахує).

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:2 одержуємо координаційну сполуку теж вказаного вище складу.

$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ (IV). Змішували 10 см³ гарячого водного розчину 2.3 г $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ і 80 см³ гарячого етанольного розчину 3.6 г Г4-

НБК при рН 4–5. Молярне співвідношення Me : L = 1:2. Через добу випадали блідо-жовті дрібні кристали, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом та діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 62 % від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, ацетоні, толуолі і хлороформі. $T_{пл} = 220$ °С.

При молярному співвідношенні реагуючих компонентів 1:1 теж одержуємо комплекси згаданого вище складу.

Базуючись на результатах хімічного аналізу (табл. 1) для синтезованих сполук, ми запропонували формули, достовірність яких підтверджено результатами ЯМР ¹H, ІЧ-спектроскопії і рентгенівської дифракції.

Методом ізомолярних серій [8] встановлено, що мольне відношення компонентів координаційних сполук Me:L складає 1:2 незалежно від умов проведення реакції.

Визначення молекулярної електропровідності розчинів показало, що сполуки $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ ($\lambda = 68.7$ Ом⁻¹·см²) і $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ ($\lambda = 38.7$ Ом⁻¹·см²) є неелектролітами, а $[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$ ($\lambda = 115.7$ Ом⁻¹·см²) та $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$ ($\lambda = 125.0$ Ом⁻¹·см²) — двохіонні електроліти [9].

Слід зауважити, що взаємодія $AgNO_3$ з розчином $[Me(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$, де Me — Zn^{2+} ,

Cd^{2+} , не привела до виділення осаду AgCl . Враховуючи результати цих досліджень та беручи до уваги дані електропровідності розчинів досліджуваних сполук, можна зробити висновок, що іони хлору у комплексах II і IV входять у внутрішню координаційну сферу.

Для вирішення питання про характер координації ліганду і місця локалізації координаційного зв'язку у синтезованих координаційних сполуках використано методи ЯМР ^1H та ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії, повний рентгеноструктурний аналіз та квантово-хімічні розрахунки.

ІЧ-спектри координаційних сполук $\text{Zn}(\text{II})$ та $\text{Cd}(\text{II})$ реєстрували на спектрофотометрі марки UR-20, із застосуванням методики розтирання у таблетках KBr . Спектри записані в області $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ і містять значну кількість інтенсивних смуг поглинання. Деякі характеристичні частоти валентних коливань сполук, а також некоординованого ліганду подано у табл. 2.

Вивчення ІЧ-спектрів некоординованого ліганду і синтезованих координаційних сполук металів з цим органічним лігандом показало, що в області $\sim 3000\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах комплексів лежать смуги поглинання, максимума яких зміщені на $20\text{—}56\text{ см}^{-1}$ у низькочастотну область у порівнянні зі спектром некоординованого ліганду [10] внаслідок участі аміногрупи у комплексоутворенні. Більш високочастотні смуги у цій області віднесено до валентних коливань зв'язку NH вторинної аміногрупи (NH) (табл. 2), а низькочастотні — до антисиметричних і симетричних валентних коливань зв'язку NH первинної аміногрупи (NH_2) [10, 11].

В області $\sim 1500\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ найбільш високочастотна смуга близько $\sim 1610\text{—}1636\text{ см}^{-1}$ відповідає так званій смузі амід-I. У спектрах некоординованого Г4-НБК ця смуга проявляється при частоті 1652 см^{-1} . Зміщення смуги амід-I у більш низькочастотну область у випадку комплексів складає $16\text{—}42\text{ см}^{-1}$, що вказує на участь карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ у координації до центрального атома.

В області $3400\text{—}3410\text{ см}^{-1}$ у координаційних

Т а б л и ц я 2

Частоти деяких валентних коливань груп атомів у комплексах цинку (II) та кадмію (II) з 4-нітробензгідрозидом

$\nu(\text{NH})$	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{Me}-\text{O})$	$\nu(\text{Me}-\text{N})$
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$							
3445	3336	3110	—	1652	—	—	—
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$							
3280	3180	3090	3600, 3410	1630	1392, 1370, 1310	520	650
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$							
3288	3204	3060	—	1628	—	492	596
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$							
3310	3210	3056	3612, 3404	1610	1380, 1336, 1300	520	700
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$							
3252	3164	3064	—	1636	—	460	588

сполуках I і III спостерігаються смуги поглинання, що відповідають коливанням води, яка входить у внутрішню сферу комплексів, а аніони NO_3^- проявляються у вигляді інтенсивних розщеплених смуг при $1400, 1380$ і 1330 см^{-1} , що, згідно з роботою [11], підтверджує їх координацію до центрального атома.

У межах $\sim 400\text{—}700\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрах досліджуваних сполук наявні складні смуги поглинання. Високочастотні смуги віднесено до коливань за участю зв'язку $\text{Me}-\text{N}$, низькочастотні — за участю зв'язку $\text{Me}-\text{O}$, відповідно до даних [11]. Розгляд частот коливань фенольного кільця не проводився.

Будова синтезованих координаційних сполук підтверджена їх ЯМР ^1H спектрами, які записано в ДМСО на спектрометрі Bruker 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС. Спектри ЯМР ^1H дозволяють визначити і охарактеризувати положення у молекулах досліджуваних сполук атомів гідрогену, а також їх кількість. Результати експерименту представлено у табл. 3.

Для координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} спостерігається значне зміщення хімічного зсуву протонів NH - та NH_2 -груп (на $0.16\text{—}0.87$ м.д.) у більш сильне поле у ЯМР ^1H спектрах координаційних сполук у порівнянні з спектрами вільного гідрозиду, що підтверджує участь останнього у комплексоутворенні саме через групу NH_2 . Ос-

Координаційна сполука	δ , м.ч., J , Гц
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$	10.149 м (1H, NH); 4.665 м (1H, NH_2); 8.062, 8.313 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	10.256 м (1H, NH); 5.535 м (1H, NH_2); 8.109, 8.368 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$	10.433 м (1H, NH); 5.009 м (1H, NH_2); 8.085, 8.340 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	10.506 м (1H, NH); 5.102 м (1H, NH_2); 8.085, 8.344 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2]$	10.291 м (1H, NH); 4.830 м (1H, NH_2); 8.089, 8.346 2д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8, 4)

кільки однаковою є кількість протонів у вихідного ліганду і органічній частині синтезованих координаційних сполук, то зв'язки між $-\text{NH}_2$ -групою і центральним іоном металу утворюються без заміщення атомів гідрогену [12].

Рентгеноструктурні дослідження сполуки III, описані нами раніше у роботах [13, 14], показують, що в утворенні стійкої координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ беруть участь дві молекули Г4-НБК, які зв'язані з Cd^{2+} за допомогою атомів кисню карбонільної групи (O(11A), O(11B)) та атомів нітрогену аміногруп (N(12A), N(12B)). Крім цього, центральний іон зв'язаний із одним атомом кисню внутрішньосферної мінеральної NO_3^- -групи (O(1A)) та атомом кисню молекули води (O(W1)), яка теж входить у внутрішню сферу комплексу (рис. 1). На це вказують відповідні довжини зв'язків у досліджуваній сполуці, які менші 3 Å [13].

Аналізуючи структуру координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (рис. 1), зокрема фрагмент координації атомів центрального іона, а також дані довжин зв'язків у молекулі $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$, необхідно відмітити, що зв'язок $\text{Cd}-\text{O}(2\text{A})$ знаходиться на відстані, яка може бути достатньою (2.5755 Å) для координації даного атома кисню до центрального атома. У такому випадку координаційне число кадмію становитиме 7, що для даного металу є не характерним, хоча дослідження [16, 17] показали, що кадмій (II) у сполуках може мати координаційне число, рівне 7. Але, враховуючи відстані самої внутрішньосферної групи NO_3^- (N–O1 = 1.268; N–O2 = 1.239; N–O3 = 1.220 Å), слід зауважити, що зв'язок N–O1 є найдовшим серед вказаних і, таким чином,

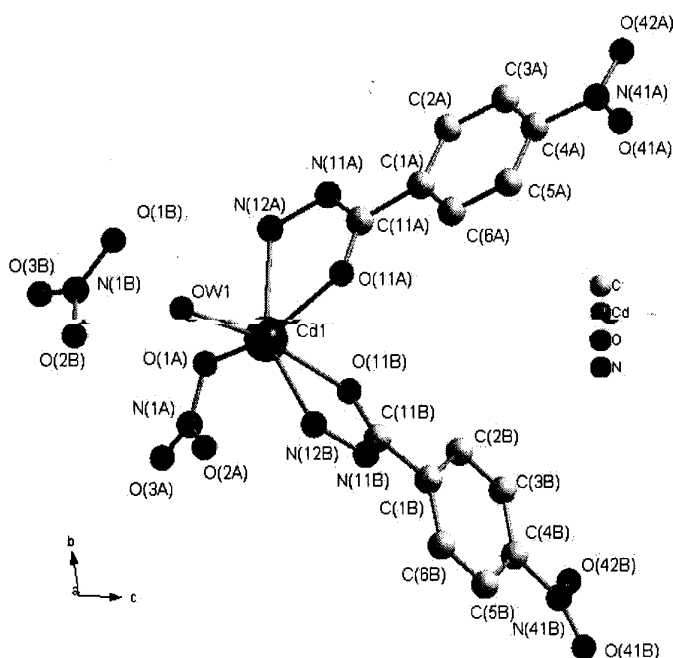


Рис. 1. Структура молекулярного фрагменту координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (побудована за програмою DAIMOND [15]).

нітрат огрупа координується до центрального атома металу однодентатно через атом O1.

Детальний розгляд координаційного вузла центрального атома (рис. 1) показує, що при утворенні стійкої координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ ліганди лежать перпендикулярно до центрального атома (кут O(11A)–Cd(1)–O(11B) дорівнює 91.78°), нітрат-іон розміщений майже паралельно до однієї з молекул ліганду (кут O(1A)–Cd1–O(11A) становить 150.85°), а молекула води — до іншої (кут O(W1)–Cd1–O(11A) складає 168.98°).

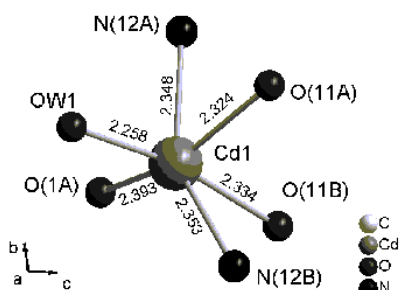


Рис. 2. Координаційне оточення катіона Cd^{2+} у $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_3]\text{NO}_3$ (міжатомні відстані в Å).

Віддалі між центральним атомом кадмію та атомами кисню і нітрогену, через які здійснюється координація молекул ліганду до іона Cd^{2+} , відповідають значенням, що характерні для октаедричної структури координаційного поліедру (рис. 2).

Отримати оптимізовані структури інших досліджуваних координаційних сполук, для яких неможливо провести повний рентгеноструктурний аналіз (сполуки знаходяться в аморфному стані), можемо за допомогою пакету квантово-хімічних розрахунків HyperChem 8.0.8. Теоретичні дослідження просторової структури синтезованих координаційних сполук проводили молекулярним та напівемпіричними (ММ+, RM1, PM3) методами. Напівемпіричні розрахунки виконували з повною оптимізацією геометричних параметрів (норма градієнту не перевищувала 0.001 ккал/моль) у наближенні обмеженого методу Хартрі-Фока без урахування електронної кореляції. Геометричні параметри оптимізували без накладання обмежень по типу симетрії, тому для попередження псевдомінімуму при розрахунках здійснювали контроль типу стаціонарної точки (розрахунок коливальних спектрів, які не повинні містити від'ємних частот коливання) [18].

Оскільки не всі напівемпіричні методи квантово-хімічних розрахунків пакету HyperChem 8.0.8 можуть бути використані для теоретичних досліджень енергетично вигідної, найбільш імовірної просторової будови синтезованих координаційних сполук (не всі враховують вплив центрального атома), на основі перевірки адекватності

таких розрахунків для сполуки III (табл. 4) нами проведено вибір найбільш достовірного методу. Найкращі результати отримано для напівемпіричного методу PM3, який і був використаний для подальших розрахунків.

Із аналізу даних табл. 3 видно, що квантово-хімічні розрахунки відображають достовірну інформацію. Похибка розрахованих і реальних відстаней між атомами, що координуються до центрального атома, не перевищує $\pm 10.4\%$, що є прийнятною для порівняння квантово-хімічних розрахунків однотипних систем. Деякі відмінності у величинах параметрів елементарної комірки обумовлені тим, що моделювання не включає міжмолекулярну взаємодію між комплексами, що характерно для реаль-

Т а б л и ц я 4

Дані параметрів елементарної комірки отриманих реально та координаційних міжатомних відстаней у сполуці $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$, розрахованих за методом PM3

Міжатомний зв'язок	Міжатомні відстані, Å		W, %
	Дані [11] *	PM3 **	
Cd – O(11A)	2.324	2.106	9.3
Cd – O(11B)	2.334	2.106	9.8
Cd – N(12A)	2.348	2.184	6.9
Cd – N(12B)	2.353	2.184	7.2
Cd – O(1A)	2.393	2.144	10.4
Cd – OW1	2.258	2.143	10.4

* $a=5.61$, $b=13.13$, $c=14.90$ Å; ** $a=5.06$, $b=8.51$, $c=14.17$ Å.

Т а б л и ц я 5

Результати квантово-хімічних розрахунків параметрів ґратки координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з Г4-НБК та константи їх стійкості

Сполука	Параметри ґратки, Å			V, Å ³	S, кал/моль·К	P, Д	$\beta_{\text{експ}}$
	a	b	c				
I	7.89	4.00	13.94	439.95	235.06	13.26	$(7.0 \cdot 10^4) \pm 0.1$
II	7.32	4.75	16.19	562.93	178.29	9.77	$(1.3 \cdot 10^5) \pm 0.3$
III	5.06	8.51	14.17	610.17	252.56	16.20	$(6.2 \cdot 10^4) \pm 0.4$
IV	8.03	6.24	18.24	913.96	244.99	5.39	$(2.4 \cdot 10^4) \pm 0.1$

Т а б л и ц я 6

Результати квантово-хімічних розрахунків ефективних зарядів ядер координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з гідразидом 4-нітробензенової кислоти

Координаційна сполука	Заряд ядер
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$	Zn +0.257; O11A -0.303; N12A -0.337; O11B -0.376; N12B -0.013; OW1 -0.240; O1A -0.609
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$	Zn +1.134; O11A -0.344; N12A -0.375; O11B -0.333; N12B -0.405; Cl1 -0.394; Cl2 -0.334
$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2NO_3H_2O]NO_3$	Cd +0.845; O1A -0.375; N2A -0.015; O1B -0.354; N2B -0.034; OW1 -0.376; O1 -0.822
$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$	Cd +1.387; O1A -0.364; N2A -0.024; O1B -0.361; N2B -0.028; Cl1 -0.683; Cl2 -0.682

них кристалів координаційних сполук [19].

Виходячи з цього нами зроблена спроба розрахувати параметри кристалічної ґратки для інших синтезованих комплексів $Zn(II)$ та $Cd(II)$ із гідразидом 4-нітробензенової кислоти, використовуючи напівемпіричний метод РМЗ.

Для розрахунку стійкості координаційних сполук металу з Г4-НБК вивчено спектри поглинання розчинів комплексів в УФ-області ($\lambda = 380$ нм). Константи стійкості координаційних сполук розраховані методом Комаря [8] і наведені у табл. 5. Дані таблиці свідчать, що синтезовані координаційні сполуки досить стійкі, константи їх стійкості коливаються у межах $2.4 \cdot 10^4$ — $1.3 \cdot 10^5$.

Крім цього, за допомогою пакету Нурер Chem 8.0.8 нами розраховано ефективні заряди ядер координаційно зв'язаних атомів у молекулах досліджуваних речовин (табл. 6).

Аналізуючи дані табл. 4 і 5, спостерігаємо, що між центральним атомом та донорними центрами лігандів існує різний тип координаційного зв'язку. Так, для координаційних сполук II і IV характерний ковалентно-іонний тип зв'язку, а для I і III — іонно-ковалентний (сильно компенсований заряд центрального атома металу). Така відмінність може бути пов'язана із присутністю полярних молекул води у внутрішній координаційній сфері нітратних координаційних сполук.

Таким чином, можемо отримати оптимізовані структури координаційних сполук, які представлено на рис. 3.

Отримані результати квантово-хімічних розрахунків показують, що синтезовані координаційні сполуки є симетричними із взаємно перпендикулярним розташуванням лігандів від-

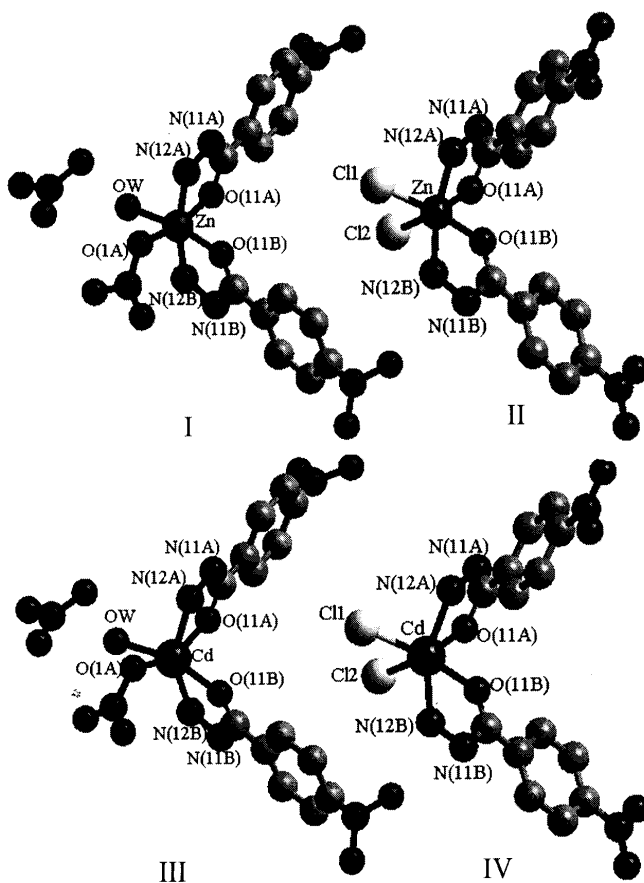


Рис 3. Оптимізована геометрія молекулярних координаційних сполук I–IV.

носно центрального атома. Кут між молекулами лігандів складає 89.86 — 92.67° (що узгоджується з результатами аналізу рентгенівської дифракції). Таким чином, геометрія координаційного поліедру центрального атома досліджуваних сполук має форму октаедра. Розраховані значення

Таблиця 7

Результати квантово-хімічних розрахунків міжатомних відстаней координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з гідразидом 4-нітробензенової кислоти

Міжатомний зв'язок	Міжатомна відстань, Å	Міжатомний зв'язок	Міжатомна відстань, Å
$[Zn(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$		$[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2H_2ONO_3]NO_3$	
Zn-O11A	1.9315	Cd-O11A	2.1059
Zn-N12A	1.9660	Cd-N12A	2.1060
Zn-O11B	1.8877	Cd-O11B	2.1843
Zn-N12B	1.9113	Cd-N12B	2.1846
Zn-O1	1.9232	Cd-O1	2.1426
Zn-OW	1.9087	Cd-OW1	2.1439
$Zn(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2$		$Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2$	
Zn-O11A	1.8879	Cd-O11A	2.0396
Zn-N12A	1.9665	Cd-N12A	2.1825
Zn-O11B	1.8927	Cd-O11B	2.1692
Zn-N12B	1.9653	Cd-N12B	2.1839
Zn-Cl1	2.2595	Cd-Cl1	2.5018
Zn-Cl2	2.2582	Cd-Cl2	2.4581

міжатомних відстаней представлено у табл. 7.

Дослідження в області термогравіметрії показало, що процес термічного розкладу координаційних сполук цинку і кадмію з $C_7H_7N_3O_3$ проходить при високих температурах і супроводжується декількома ендопроцесами. На рис. 4, як приклад, представлено термограму координаційної сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$

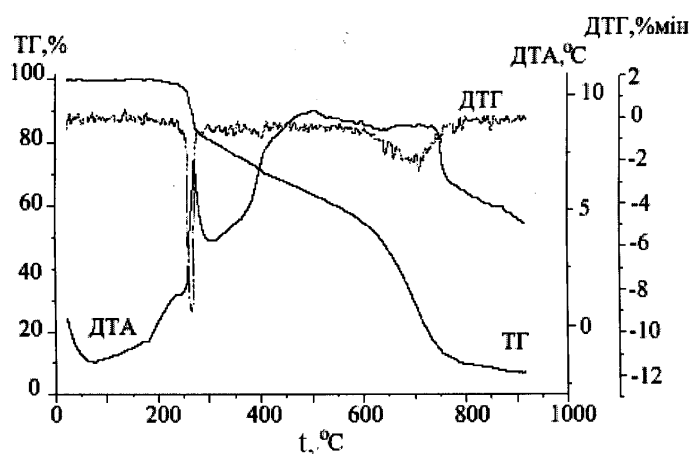
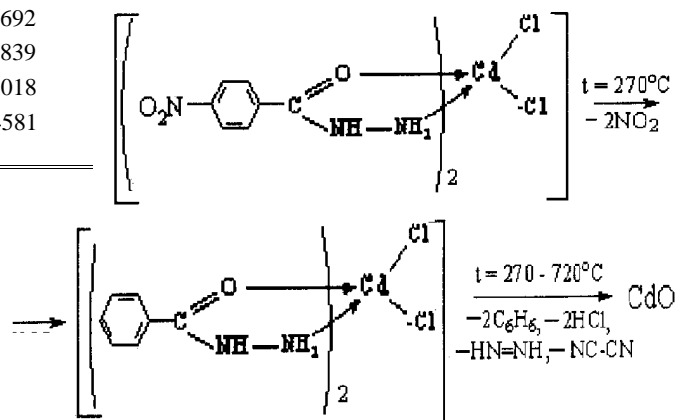


Рис. 4. Термограма координаційної сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$.

. Аналіз термограми свідчить, що процес розкладу комплексу починається при $270^\circ C$ і закінчується при високих температурах $\sim 900^\circ C$. Термічний розклад сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ починається з відщеплення двох нітридогруп молекул гідразидів, що супроводжується значним ендоефектом і втратою маси близько 17%. Надалі спостерігається поступове зменшення маси наважки досліджуваної координаційної сполуки без поглинання або виділення енергії. Завершується процес розкладу при $720^\circ C$ утворенням легкого оксиду кадмію CdO , який втрачається при підвищенні температури і відбувається втрата аноліту.

Схематично процес термічного розкладу координаційної сполуки $[Cd(C_7H_7N_3O_3)_2Cl_2]$ можна представити так:



ВИСНОВКИ. Враховуючи перераховані вище докази будови досліджуваних сполук за результатами методів ІЧ- та ЯМР 1H спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, а також за допомогою квантово-хімічних розрахунків з використанням програмного пакету HyperChem 8.0.8 можемо зазначити, що гідразид 4-нітробензенової кислоти у реакціях комплексоутворення виступає в якості бідентатного ліганду, утворюючи з іонами Zn^{2+} і Cd^{2+} катіонні координаційні сполуки, координуючись в амідогідразонові форми. Центральний атом у всіх синтезованих координаційних сполуках має координаційне число 6, що відповідає октаедричній геометрії координаційного поліедру.

РЕЗЮМЕ. Із гарячих етанольних або водно-етанольних розчинів отримано координаційні сполуки цинку і кадмію з гідразидом 4-нітробензенової кислоти. Їх будову обґрунтовано даними елементного аналізу, електропровідності, ядерного магнітного резонансу (^1H), ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, термогравіметрії та за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

SUMMARY. The complex compound of zinc and cadmium hydrazid 4-nitrobenzen acid was successfully synthesized from ethanol solutions. The peculiarities of structure have been discussed with using of element analysis, conductivity, nuclear magnetic resonance (^1H), X-ray diffraction infra-red spectroscopy data, thermogravimetry and by quantum chemical calculations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. // Хим.-фарм. журн. -1992. -**26**, №5. -С. 30—36.
2. Альберт А. Избирательная токсичность. -М.: Медицина, 1989. -Т. 2.
3. Зеленин К.Н. // Соросов. образоват. журн. Сер. Химия. -1996. -№ 12. -С. 41—46.
4. Присакаръ В.И. // Хим.-фарм. журн. -2005. -**39**, № 6. -С. 30—32.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. -М.: Химия, 1969.
6. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
9. Гликина Ф.Б. Химия комплексных соединений. -М.: Просвещение, 1972.
10. Накамото Кадзуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство. -М.: Мир, 1965.
12. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. -М.: Мир, 2006.
13. Chundak S.Yu., Lukachinec L.Yu., Daszkiewicz M. // Acta Cryst. -2007. -**E63**, № 11. -P. 2815—2816.
14. Роман Л.Ю. // Наук. вісн. Мукачівського держ. ун-ту. -Сер. Хімія. -2008. -Вип. 5. -С. 90—98.
15. Brandenburg K. Diamond. Release 3.0e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
16. Padhi S., Sahu R., Manivannan V. // Polyhedron. -2008. -**27**, № 12. -P. 805—811.
17. Гусев А.Н., Еременко И.Л., Кискин М.А., Шульгин В.Ф. // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И.Вернадского. Сер. Биология, химия. -2010. -**23** (62), № 1. -С. 166—171.
18. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. -М.: Мир, 1979.
19. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. -М.: Изд-во стандартов, 1986.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.01.2014