

УДК 541.49 + 547.398.6

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРАЗИДОВ 3,4-ДИМЕТОКСИ- И 3,4,5-ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С НИТРАТАМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)

Певзнер Н.С.

Метоксибензойные кислоты и их функциональные производные являются биологически активными соединениями, спектр действия которых распространяется практически на все области медицины [1]. Использование этих соединений в реакциях комплексообразования является одним из путей создания новых лекарственных препаратов. В этом плане до настоящего времени изучены только монометоксибензойные кислоты и их гидразиды [2 – 8]. Было установлено, что изменение положения метокси-группы приводит к образованию различных по составу и структуре координационных соединений, что в свою очередь может изменять фармакологическое действие препаратов на их основе.

Задачей настоящей работы является синтез и изучение особенностей строения координационных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидами 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойной кислоты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гидразиды 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойной кислоты синтезированы гидразинолизом метиловых эфиров по стандартной методике [9]. Получены бесцветные кристаллические вещества с температурами плавления 155 и 163 °С соответственно. Синтез исследуемых координационных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) осуществлен следующим образом. К 0,003 моль соответствующего ацилгидразина в 20 мл этанола добавили 0,0015 моль нитрата металла в 10 мл водного раствора. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при температуре около 40 °С. Целевые продукты выпали в виде мелкокристаллических осадков, были отфильтрованы, промыты водой, этанолом и высушены на воздухе. Выход составил 78 - 82 % от теоретического. Координационные соединения кобальта(II) на основе гидразидов 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойной кислоты имеют бежевый и розовый цвета, комплексы никеля – сиреневую и голубую окраску, соединения меди зеленого цвета. Синтезированные комплексы мало растворимы в воде и практически не растворимы в этаноле.

Содержание меди и никеля определяли трилонометрическим титрованием. Предварительно проводилось термическое разрушение образцов при температуре 900-950 °С, затем остаток растворяли в концентрированной азотной кислоте. Массовую долю кобальта определяли гравиметрически после прокаливания при 950 °С, весовая форма – Co_3O_4 . Определение сольватного состава координационных соединений, а также изучение их термической устойчивости проводилось на Q-дериватографе *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20-1000 °С, скорость нагрева 10 °С в минуту. Навеска 100 мг, держатель образца – керамический тигель без крышки, в качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия.

ИК-спектры записаны на приборе *Specord-75 IR* в диапазоне 4000-400 см^{-1} (таблетки с KBr). Спектры диффузного отражения зарегистрированы на приборе *Specord M40* в диапазоне 40000-12000 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав синтезированных координационных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидами 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойной кислоты установлен по данным элементного анализа и термогравиметрии (табл. 1).

Таблица 1.
Состав координационных соединений нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) с гидразидами 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойной кислоты (L¹ и L²)

Соединение (№)	Найдено, %		Вычислено, %	
	$\omega(\text{M})$	$\omega(\text{H}_2\text{O})$	$\omega(\text{M})$	$\omega(\text{H}_2\text{O})$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	9,46	6,0	9,64	5,9
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	9,95	6,0	9,61	5,9
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	10,80	3,0	10,63	3,0
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4)	8,34	11,0	8,33	10,2
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	8,55	11,0	8,31	10,2
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	9,25	5,0	9,40	5,3

Согласно данным термогравиметрического исследования дегидратация комплексов кобальта(II) и никеля(II) происходит в интервале температур 40 - 170 °С и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 130 - 140 °С. Сравнительно высокие температуры завершения процесса дегидратации соединений позволяют говорить о наличии координированных молекул воды в их структуре. Дегидратация координационных соединений меди(II) происходит при более низких температурах 40 - 110 °С, максимум теплового эффекта наблюдается при 70 - 100 °С.

Наряду с процессом дегидратации термогравиметрия позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции синтезированных координационных соединений. Так разложение органической составляющей

комплексов кобальта(II) и никеля(II) сопровождается сильным экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 180 - 220 °С и потерей 66 - 76 % массы. Термоокислительная деструкция координационных соединений **3** и **6** начинается при сравнительно низких температурах (100 – 110 °С), что объясняется окислительными свойствами катиона меди(II). Полное разложение и выгорание органического остатка для всех синтезированных комплексов в основном завершается до 400 °С.

Таблица 2.

Данные термогравиметрического анализа (ТГ и ДТА)

Соединение (№)	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы, %	Процесс
Co(NO ₃) ₂ ·2L ¹ ·2H ₂ O (1)	120 - 170	130 (-)*	6,0	дегидратация разложение выгорание
	180 - 200	180 (+)	66	
	210 - 380	350 (+)	86	
Ni(NO ₃) ₂ ·2L ¹ ·2H ₂ O (2)	40 - 130	-	6	дегидратация разложение выгорание
	180 - 230	220 (+)	73	
	240 - 400	380 (+)	88	
Cu(NO ₃) ₂ ·2L ¹ ·H ₂ O (3)	40 - 90	70 (-)	3	дегидратация разложение выгорание
	100 - 150	140 (+)	79	
	160 - 390	320,360 (+)	92	
Co(NO ₃) ₂ ·2L ² ·4H ₂ O (4)	90 - 140	130 (-)	11	дегидратация разложение выгорание
	190 - 230	220 (+)	77	
	240 - 370	280, 320 (+)	90	
Ni(NO ₃) ₂ ·2L ² ·4H ₂ O (5)	110 - 160	140 (-)	11	дегидратация разложение выгорание
	170 - 250	180, 230 (+)	66	
	260 - 470	340, 390 (+)	84	
Cu(NO ₃) ₂ ·2L ² ·2H ₂ O (6)	40 - 110	100 (-)	5	дегидратация разложение выгорание
	110 - 200	120 (+)	76	
	210 - 360	250, 340 (+)	91	

Примечание: * (-) - эндотермический эффект, (+) - экзотермический эффект

С целью определения способа координации органических лигандов проанализированы ИК-спектры гидразидов 3,4-диметокси-, 3,4,5-триметоксибензойной кислоты и координационных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) на их основе (табл. 3). Отнесение полос поглощения выполнено с использованием характеристических частот функциональных групп органических соединений [10, 11].

Таблица 3

Наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектрах (ν_{\max} , см^{-1})

Соединение (№)	Амид-I	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$
L^1	1620	1560	-
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2L^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	1600	1540	1350
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2L^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	1590	1550	1350
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2L^1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	1590	1520	1350
L^2	1650	1560	-
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2L^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4)	1640	1550	1330
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2L^2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	1630	1550	1330
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2L^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	1620	1520	1330

В ИК-спектрах обеих групп соединений отмечено смещение полосы "амид-I" в низкочастотную область на 20-30 см^{-1} . Аналогичное смещение наблюдается и для полосы поглощения, отнесенной к деформационным колебаниям аминогруппы. Подобные изменения свидетельствуют о том, что координация органического лиганда осуществляется через карбонильный атом кислорода и атом азота концевой аминогруппы гидразидного фрагмента, что приводит к образованию пятичленного хелатного цикла. Таким образом, гидразиды 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойной кислоты реализуют в синтезированных координационных соединениях бидентатную функцию. Аналогичный способ координации ранее был описан для гидразидов монометоксибензойных кислот [2 – 4, 7, 8].

Следует отметить, что в ИК-спектрах исследуемых координационных соединений четко проявляется интенсивная полоса поглощения при 1330-1350 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям некоординированного нитрат-аниона [12].

С целью определения координационного числа и геометрии ядерного полиэдра катионов меди(II), кобальта(II) и никеля(II) в синтезированных координационных соединениях были изучены спектры диффузного отражения (СДО). В СДО соединений кобальта(II) **1** и **4** обнаружена широкая полоса поглощения с максимумом в области 23000 см^{-1} (21500 см^{-1}), отнесенная к переходу $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$. Очень слабая полоса при 20000 см^{-1} (17500 см^{-1}), проявляющаяся в виде плеча, отнесена к переходу $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$. Для координационных соединений никеля(II) **2** и **5** в изученном диапазоне частот выявлено два перехода: $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ при 18000 см^{-1} (17000 см^{-1}) и $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ при 25000 см^{-1} . Подобный вид электронных спектров характерен для шестикоординированных катионов кобальта(II) и никеля(II) с псевдооктаэдрической геометрией координационных полиэдров [13].

В СДО координационных соединений меди(II) **3** и **6** отмечено две полосы поглощения при 16000 см^{-1} (15000 см^{-1}) и 29000 см^{-1} (27000 см^{-1}), которые обычно проявляются в спектрах пентакоординированного катиона меди(II). Полоса поглощения в высокочастотной области спектра имеет большую интенсивность,

что говорит в пользу квадратно-пирамидальной геометрии координационного полиэдра меди(II) [13].

Совокупность полученных данных позволяет вынести некоторые суждения о составе и строении внутренней (координационной) сферы синтезированных соединений. Поскольку четыре места в координационной сфере занимают две бидентатно координированные молекулы ацилгидразина, то два оставшихся места во внутренней сфере катионов кобальта(II) и никеля(II) занимают молекулы воды. В координационной сфере комплексов меди(II) удерживается одна молекула воды. Нитрат-анионы и часть молекул воды, входящих в состав соединений **4 - 6**, занимают внешнесферное положение.

ВЫВОДЫ

Синтезированы координационные соединения гидразидов 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойных кислот с нитратами меди(II), кобальта(II) и никеля(II). Установлено, что число метокси-групп в бензольном кольце органического лиганда не влияет на способ его координации и состав координационной сферы синтезированных соединений.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства: В 2 томах. 14-е издание, переработанное, исправленное и дополненное. – Москва: Новая волна, 2001. – 540 с.; 608 с.
2. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б. Комплексные соединения металлов с гидразидом анисовой кислоты // Ж. неорган. хим. – 1973. - Т. 18, № 7. – С. 2000-2001.
3. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б., Щелоков Р.Н. Тиоцианатные комплексы металлов с некоторыми гидразидами кислот // Ж. неорган. хим. – 1974. – Т. 19, № 4. – С. 1124-1125.
4. Бычкова Т.И., Боос Г.А., Аксенова Л.Ф. Комплексы 3d-металлов с гидразидами метоксибензойных кислот // Ж. физической химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – С. 2435-2440.
5. Lucanska B., Kratsmar-Smogrovic / M- und p-methoxybenzotoaquokaupfer(II)-komplexe // Z. Chem. – 1977. - Bd. 17, № 3. – S. 113.
6. Ibidato T. Adesanya. Thermotropic liquid crystalline helatopolymers // Polym. Eng. Sci. – 1990. – Vol. 30, № 158. - P. 1146-1155.
7. Бычкова Т.И., Боос Г.А., Мусина Г.А. Влияние сольватационных и электронных эффектов на протолитические и комплексообразующие свойства некоторых гидразидов кислот в водно-органических средах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т. 30, № 2. – С. 30-34.
8. Dodoff N., Grancharov K., Gurova R., Spassovska N. Platinum(II) complexes of benzoic- and 3-methoxybenzoic acid hydrazides. Synthesis, characterization and citotoxic effect // J. Inorganic Biochemistry. – 1994. - Vol. 54, № 3. – P. 221-233.
9. Хиккенботтом В. Реакции органических соединений. – Москва: ГОНТИ, 1939. – С. 264.
10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Москва: Мир, 1965. – 216 с.
11. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. - Москва: Мир, 1977. – 590 с.
12. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1966. – 412 с.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Часть 2. – Москва: Мир, 1987. – 444 с.

Поступила в редакцию 12.09.2006 г.