

УДК 541.49:547-304.6

А. В. Пуля, И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО(II) И НИ(II) С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Изучено взаимодействие MX_2 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_3^-$) с никотиноил- и изоникотиноилгидразонами пировиноградной кислоты (H_2Npv , H_2Irv) в метаноле. Разработаны методики и впервые синтезированы 8 новых координационных соединений: — с хлоридами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{NiCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II), $[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III), $[\text{CoCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV); — с ацетатами и нитратами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{Ni}(\text{HNpv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (V), $[\text{Ni}(\text{HIrv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (VI), $[\text{Co}(\text{HNpv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VII), $[\text{Co}(\text{HIrv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII). Комплексы охарактеризованы совокупностью методов элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, СДО, измерения магнитной восприимчивости. Предложены схемы их строения. Установлено, что во всех комплексах реализуется одинаковая монодепротонированная кетонная форма HNpv с координацией через азотинитрогенный атом азота и кислорода карбонильной и карбоксилатной групп, без участия пиридинового азота.

Ключевые слова: координация, комплексные соединения, пиридиноилгидразоны пировиноградной кислоты.

В последние годы значительно расширился перечень и разнообразие изучаемых в качестве лигандов гидразонных систем — оснований Шиффа не только с полифункциональными альдегидами, но и кетокислотами, проявляющими свойства кетонов и карбоновых кислот [1, 2].

В этом плане особый интерес представляют продукты конденсации двух биологически активных составляющих: гидразидов пиридинкарбоновых кислот с пировиноградной кислотой, которая является важнейшим промежуточным продуктом, связывающим превращения углеводов, белков и липидов [3].

В синтетическом аспекте интерес к таким лигандным системам обусловлен наличием в составе их молекул ряда нуклеофильных центров и функциональных групп, геометрия размещения которых и электронная конфигурация комплексообразователя влияют на формирование моно-, би- или полиядерных комплексов с различным способом координации лигандов.

Известно, что кобальт и никель относятся к жизненно важным металлам [4]. Их комплексы с пиридиноилгидразонами пировиноградной кислоты безусловно являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования для выявления возможностей применения в качестве лекарственных препаратов, проявляющих туберкулоостатическую, противогрибковую, фунгицидную и другие активности.

Первостепенной становится задача разработки методик синтеза, определения состава, строения координационных соединений Co(II) и Ni(II) с рассматриваемыми гидразонами в зависимости от аниона (Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^-) исходной соли металла. Именно этому и посвящена настоящая работа, которая является первым этапом исследования в данном научном направлении.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов в работе использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда», гидразиды никотиновой и изоникотиновой кислот квалификации «хч», пировиноградную кислоту ($\rho = 1.267$ г/мл) квалификации «чда» фирмы «Мерск».

Органические растворители очищали и абсолютировали по методикам [5].

В выделенных соединениях определяли содержание металлов методом комплексонометрии [6], хлора — меркурометрически [7], углерода, водорода, азота — на С-, Н-, N-анализаторе.

ИК-спектры поглощения ($4000 - 400$ cm^{-1}) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75 IR и Shimadzu FTIR-8400S.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин.

Молярную электропроводность $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов соединений (I-VIII) измеряли в ДМСО с помощью цифрового измерителя С. Л. Р. Е. 7–8, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [8].

Магнитную восприимчивость (I-VIII) измеряли методом Гуи. Калибровку проводили по $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Синтез лигандов и координационных соединений

Никотиноил- и изоникотиноилгидразоны пировиноградной кислоты (H_2Nrv , H_2Irv) получали реакцией конденсации [9] гидразидов никотиновой и изоникотиновой кислот с пировиноградной кислотой, затем идентифицировали по $t_{\text{пл}}$ (215°C, 222°C для β -, γ - пиридиноилгидразонов соответственно) и ИК спектам: 3420 cm^{-1} — $\nu(\text{NH})$, 1767 cm^{-1} — $\nu(\text{COOH})$, 1693 cm^{-1} — [$\nu(\text{C}=\text{O})$, амид I], 1550 cm^{-1} — [$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$, амид II], 1600 cm^{-1} — $\delta(\text{Py})$, 1269 cm^{-1} — [$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$, амид III].

К горячим взвесям H_2Nrv и H_2Irv в метаноле ($2 \cdot 10^{-3}$ моль (0.414 г) в 20 мл) прибавляли при перемешивании метанольные растворы кристаллогидратов солей $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в различных молярных соотношениях (2:1, 1:1, 1:2) соответственно. При этом в случае Ni(II) сразу наблюдалось образование окрашенных растворов, а в случае Co(II) — после кипячения реакционных смесей с обратным холодильником в течение ~ 10–15 мин.

Для выделения продуктов взаимодействия NiCl_2 , CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с H_2Nrv и H_2Irv кипячение продолжали до начала их кристаллизации, а затем оставляли на изотермическое испарение при комнатной температуре для полноты осаждения (практически полное обесцвечивание маточного раствора). В случае синтеза продуктов взаимодействия $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с H_2Nrv и H_2Irv осадки выделяли высаливанием диэтиловым эфиром.

Все полученные продукты отделяли на фильтре Шотта, промывали метанолом (2×5 мл растворителя), сушили при $t = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Результаты и их обсуждение

Исследование взаимодействия хлоридов $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ с никотиноил- и изоникотиноилгидразами пировиноградной кислоты (H_2Nrv , H_2Irv) в метаноле показало, что независимо от природы металла-комплексобразователя, положения пиридинового атома азота в гидразидном фрагменте молекулы гидразона, а также соотношения $\text{M}(\text{II})$:гидразон (H_2Lrv) в реакционной среде (2:1, 1:1, 1:2) происходит образование соединений (1–4) с мольным соотношением $\text{M}(\text{II})$: H_2Lrv : $\text{Cl} = 1$:1:1 (табл.1). При замене в исходных солях металлов хлоридного иона на ацетатный были получены соединения (5–8), а на нитратный — (9–12), не содержащие анион, с мольным соотношением $\text{M}(\text{II})$: $\text{H}_2\text{Lrv} = 1$:2 (табл. 1).

Следовательно, продукты 5, 9 и 6, 10 представляют собой одинаковые комплексы, а соединения 7, 11 и 8, 12, по-видимому, отличаются числом сольватирующих молекул растворителя. Поэтому дальнейшему исследованию были подвергнуты продукты 1–8. Они представляют собой мелкокристаллические вещества, хорошо растворимые при нагревании до 40 – 50°C в ДМСО, ДМФА и плохо — в спиртах, ацетонитриле, нитробензоле, хлороформе, уксусной кислоте.

По результатам измерения электропроводности ($1 \cdot 10^{-3}$ М) растворов продуктов (1–8) в ДМСО они являются неэлектролитами ($\lambda_{\text{ДМСО}} = 34,8; 35,1; 36,4; 36,8; 5,9; 7,1; 11,5; 14,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ для 1–8 соответственно) [8].

Анализ термогравиграмм соединений (1–8) показал, что характер их термолиза в целом однотипный (табл. 2). Так, термолиз (1–4) начинается эндоэффектом в интервале температур ~ 80 – 150°C при $t_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$.

Расчёты Δm (ТГ) (табл. 2) и результаты изотермического закаливания образцов при соответствующих температурах с последующим анализом твёрдых остатков показали, что при этом происходит удаление двух молей воды. Термолиз (5–8) начинается низкотемпературным эндоэффектом (60 – 80°C) удаления двух (5, 6) и одной (7, 8) сольватных молекул CH_3OH .

Дальнейший термораспад проходит однотипно ступенчато и сопровождается рядом экзоэффектов, обусловленных деструкцией и выгоранием органической части молекулы. Конечные продукты представляют собой оксиды металлов.

С учетом данных химического анализа и термогравиметрии синтезированных комплексам отвечают молекулярные формулы I–VIII, указанные в таблице 2.

Таблица 1

Данные элементного анализа и выход продуктов взаимодействия солей металлов с H_2Lpv (1–12)

№	Брутто формула	Содержание ($\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}$) %					Выход, %	
		C	H	N	Cl	M		
хлориды	1	$C_9H_{12}N_3O_5NiCl$	$\frac{31.9}{32.1}$	$\frac{3.3}{3.6}$	$\frac{12.0}{12.5}$	$\frac{11.0}{10.6}$	$\frac{16.9}{17.5}$	72.1
	2	$C_9H_{12}N_3O_5NiCl$	$\frac{32.0}{32.1}$	$\frac{3.8}{3.6}$	$\frac{12.3}{12.5}$	$\frac{10.2}{10.6}$	$\frac{17.3}{17.5}$	73.2
	3	$C_9H_{12}N_3O_5CoCl$	$\frac{31.8}{32.1}$	$\frac{3.2}{3.6}$	$\frac{12.6}{12.5}$	$\frac{10.7}{10.6}$	$\frac{16.3}{17.5}$	59.7
	4	$C_9H_{12}N_3O_5CoCl$	$\frac{31.7}{32.1}$	$\frac{3.0}{3.6}$	$\frac{12.3}{12.5}$	$\frac{10.4}{10.6}$	$\frac{16.0}{17.5}$	58.8
ацетаты	5	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.7}{44.9}$	$\frac{4.7}{4.5}$	$\frac{15.5}{15.7}$		$\frac{12.1}{11.0}$	66.5
	6	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.5}{44.9}$	$\frac{4.3}{4.5}$	$\frac{15.6}{15.7}$		$\frac{10.14}{11.0}$	59.7
	7	$C_{19}H_{20}N_6O_7Co$	$\frac{45.0}{45.3}$	$\frac{3.8}{4.0}$	$\frac{16.6}{16.7}$		$\frac{9.8}{11.0}$	58.8
	8	$C_{19}H_{20}N_6O_7Co$	$\frac{45.1}{45.3}$	$\frac{3.7}{4.0}$	$\frac{16.8}{16.7}$		$\frac{10.6}{11.0}$	69.0
нитраты	9	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.3}{44.9}$	$\frac{4.4}{4.5}$	$\frac{15.4}{15.7}$		$\frac{9.6}{11.0}$	51.7
	10	$C_{20}H_{24}N_6O_8Ni$	$\frac{44.4}{44.9}$	$\frac{4.3}{4.5}$	$\frac{16.2}{15.7}$		$\frac{12.3}{11.0}$	64.2
	11	$C_{22}H_{32}N_6O_{10}Co$	$\frac{43.7}{44.0}$	$\frac{5.5}{5.3}$	$\frac{13.8}{14.0}$		$\frac{9.3}{9.8}$	57.2
	12	$C_{22}H_{32}N_6O_{10}Co$	$\frac{43.8}{44.0}$	$\frac{5.6}{5.3}$	$\frac{13.7}{14.0}$		$\frac{9.7}{9.8}$	52.5

Таблица 2

**Термические превращения
синтезированных соединений**

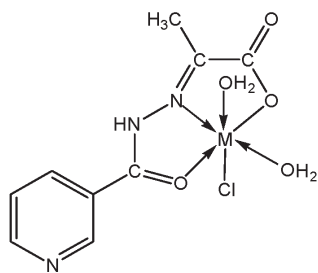
№	Соединение	Температурный интервал $\Delta T(t_{\max}, ^\circ\text{C}) \uparrow \downarrow$	Δm (ТГ), %	$\Delta m_{\text{теор}}, \%$
I	$[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I)	80–150 (100) ↓ 150–500 (340) ↑ 500–750 (700) ↑	11.3 27.4 37.3	-2H ₂ O (10,7)
II	$[\text{NiCl}(\text{HIpV})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II)	80–150 (100) ↓ 150–480 (300) ↑ 480–700 (600) ↑	11.2 35.2 36.6	-2H ₂ O (10,7)
III	$[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III)	80–140 (100) ↓ 140–450 (300) ↑ 450–700 (630) ↑	9.6 39.5 27.9	-2H ₂ O (10,7)
IV	$[\text{CoCl}(\text{HIpV})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV)	80–150 (100) ↓ 150–450 (320) ↑ 450–670 (630) ↑	9.2 38.2 25.3	-2H ₂ O (10,7)
V	$[\text{Ni}(\text{HNpv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (V)	65–170 (100) ↓ 170–330 (220) ↑ 330–520 (420) ↑	12.0 17.0 56.0	-2CH ₃ OH (11.9)
VI	$[\text{Ni}(\text{HIpV})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (VI)	60–180 (110) ↓ 180–340 (210) ↑ 340–490 (450) ↑	10.0 20.0 55.0	-2CH ₃ OH (11.9)
VII	$[\text{Co}(\text{HNpv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VII)	60–150 (100) ↓ 150–350 (300) ↑ 350–560 (370) ↑	6.8 20.28 57.92	-CH ₃ OH (6.36)
VIII	$[\text{Co}(\text{HIpV})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII)	60–140 (100) ↓ 140–340 (300) ↑ 340–580 (380) ↑	7.25 19.35 58.4	-CH ₃ OH (6.36)

Способ координации гидразонов в комплексах (I–VIII) определяли сравнением ИК-спектров гидразонов и комплексных соединений с использованием литературных данных (табл. 3) [10]. Обнаружено, что при переходе от гидразонов к комплексам происходит смещение «амидных» полос I — III: низкочастотное — I (на 60 см⁻¹), II (35–40 см⁻¹) и высокочастотное — III (на 20 см⁻¹); вместо асимметричных и симметричных валентных колебаний (ν_{as}/ν_s) группы -COOH, появляются соответствующие полосы карбоксилатных COO⁻-групп ($\Delta\nu = [\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)] = 238-239 \text{ см}^{-1}$) [10]. Данные изменения указывают на связывание лигандов в монодепротонированной форме с атомами кислорода карбоксилатной группы пировиноградной кислоты (монодентатно с учётом $\Delta\nu$) и карбонильной — гидразидного фрагмента. Очевидно, в координацию также вовлекается азотетинный азот, исходя из энергетической выгоды образования сопряжённых пятичленных циклов. Зафиксировать смещение полосы $\nu(C=N)$, к сожалению, не удалось, так как она накладывается на $\nu_{as}(COO^-)$ в области 1610–1615 см⁻¹. Однако, появление наряду с $\nu(M-O)$ полосы $\nu(M-N)$ указывает на справедливость данного предположения. В спектрах комплексов (I–IV) также были обнаружены полосы, ответственные за колебания молекул воды, а в спектрах (V–VIII) — только $\nu(OH)$ сольватированных молекул метанола.

Данные спектроскопии диффузного отражения (табл. 4) указывают на октаэдрическое строение комплексов (I–VIII) [11].

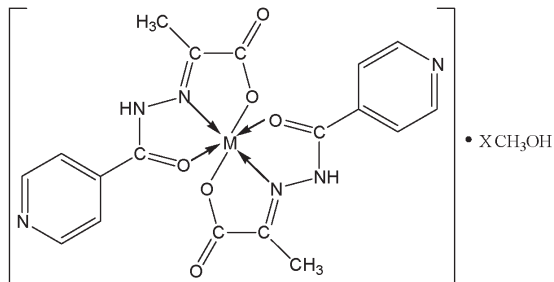
Значения эффективного магнитного момента для (I–VIII) также соответствуют октаэдрической конфигурации (табл. 4).

На основании совокупности полученных данных для синтезированных координационных соединений предложены следующие схемы строения:



I-IV

где M = Co(II), Ni(II)



V, VI (X = 2)

VII, VIII (X = 1)

Характеристические частоты в ИК-спектрах β-, γ- пиридиноглидрозонов пировиноградной кислоты и их комплексов I–VIII (ν_{\max} , см⁻¹)

Отнесение	H ₂ Nprv	H ₂ Iprv	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\nu(\text{C} = \text{O})$ «амид I»	1693	1693	1630	1632	1633	1634	1675	1674	1673	1675
$\nu(\text{C} = \text{N})$	1620	1625								
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ «амид II»	1548	1550	1515	1513	1520	1514	1510	1504	1512	1504
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ «амид III»	1269	1269	1296	1297	1289	1290	1315	1330	1305	1325
$\nu_{\text{ас}}(\text{COO})^- / (\text{COOH})$	1766	1766	1610	1615	1613	1610	1610	1612	1604	1608
$\nu_{\text{с}}(\text{COO})^- / (\text{COOH})$	1425	1428	1363	1366	1370	1372	1348	1346	1346	1350
$\nu(\text{M} - \text{N})$			400	402	415	417	430	420	450	450
$\nu(\text{M} - \text{O})$			540	538	530	532	545	543	530	550
$\nu(\text{OH})$			3442	3451	3452	3456	3390–3200	3394–3300	3394–3200	3394–3200
Pr (H ₂ O) матричное			740	745	730	733				
Pw (H ₂ O) всприое			662	668	664	662				

Таблица 4

Энергии электронных переходов, спектроскопические параметры и величины эффективных магнитных моментов комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с β -, γ - пиридинолиггандами пировиноградной кислоты

Соединение	Электронный переход, см ⁻¹			Dq, см ⁻¹	B, см ⁻¹	β , см ⁻¹	$\mu_{\text{эфф}}^2$, М. Б. (T=293K)
	V_1	V_2	V_3				
	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$				
[NiCl(HNpv)(H ₂ O) ₂] (I)	94334	14947	25000	943.4	776.0	0.75	3.08
[NiCl(HIprv)(H ₂ O) ₂] (II)	94337	14952	25012	943.7	774.8	0.73	2.97
	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$				
[CoCl(HNpv)(H ₂ O) ₂] (III)	8415	18864	20678	960.0	896.0	0.80	4.92
[CoCl(HIprv)(H ₂ O) ₂] (IV)	8415	18847	20677	959.8	896.0	0.80	4.70
	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$				
[Ni(HNpv) ₂]·2CH ₃ OH (V)	94332	14951	25011	943.3	731.1	0.75	3.20
[Ni(HIprv) ₂]·2CH ₃ OH (VI)	94336	14949	25010	943.4	730.8	0.73	3.54
	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$				
[Co(HNpv) ₂]·CH ₃ OH (VII)	8413	18853	20676	841.3	896.0	0.80	4.48
[Co(HIprv) ₂]·CH ₃ OH (VIII)	8415	18849	20678	841.5	896.0	0.80	4.60

Литература

1. Korotkovas A., Burakhalfer J. H. Essential of medicinal chemistry. — N. Y.: Intersci., 1980. — 480 p.
2. Sayed E. El., Iskander M. F. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. III. The reaction of aroyl hydrazones with Ni (II) and Cu (II) salts // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1971. — Vol.33, № 2. — P.435–443.
3. Пировиноградная кислота // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: В 86 томах (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
4. І. І. Сейфулліна, Т. Ф. Гудимович, Л. С. Скороход. Биологические аспекты неорганической химии: Учебное пособие. — Одес. нац. ун-т. — Одесса, 2006. — 107 с.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и строение: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958. — 519 с.
6. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
8. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. — 1971. — № 7. — P.81–122.
9. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — 443 с.

А. В. Пуля, І. І. Сейфулліна, Н. В. Шматкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК СО(II) І NІ(II) З ПІРИДИНОЇЛГІДРАЗОНАМИ ПІРОВИНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ

Резюме

Вивчена взаємодія MX_2 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_3^-$) з піридиноїлгідрозонами піровиноградної кислоти (H_2Npv , H_2Irv) в метанолі. Розроблені методики та вперше синтезовані 8 нових координаційних сполук: — з хлоридами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{NiCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[\text{NiCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II), $[\text{CoCl}(\text{HNpv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III), $[\text{CoCl}(\text{HIrv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV); — з ацетатами та нітратами Co^{2+} , Ni^{2+} : $[\text{Ni}(\text{HNpv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (V), $[\text{Ni}(\text{HIrv})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (VI), $[\text{Co}(\text{HNpv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VII), $[\text{Co}(\text{HIrv})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (VIII). Комплекси охарактеризовані сукупністю методів елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, вимірювання магнітної сприйнятливості. Запропоновані схеми їх будови. Встановлено, що в усіх комплексах реалізується однакова монодепротонована кетонна форма HNpv з координацією через азометиновий атом нітрогену та оксигени карбонільної і карбоксилатної груп, без участі піридинового нітрогену.

Ключові слова: координація, комплексні сполуки, піридиноїлгідрозони піровиноградної кислоти.

A. V. Pulia, I. I. Seifullina, N. V. Shmatkova

Odessa I. I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEXES BY CO(II) AND NI(II) WITH PYRIDINOYLHYDRAZONES OF PYRUVIC ACID

Summary

The interaction of MX_2 ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$; $X = Cl, CH_3COO^-, NO_3^-$) with nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones of pyruvic acid (H_2Npv, H_2Ipv) in metanol has been studied. Methods are developed and 8 new complexes are first synthesized: — with Co^{2+}, Ni^{2+} chlorides: $[NiCl(HNpv)(H_2O)_2]$ (I), $[NiCl(HIpv)(H_2O)_2]$ (II), $[CoCl(HNpv)(H_2O)_2]$ (III), $[CoCl(HIpv)(H_2O)_2]$ (IV); — with Co^{2+}, Ni^{2+} acetates and nitrates: $[Ni(HNpv)_2]2CH_3OH$ (V), $[Ni(HIpv)_2]2CH_3OH$ (VI), $[Co(HNpv)_2]CH_3OH$ (VII), $[Co(HIpv)_2]CH_3OH$ (VIII). Complexes have been characterized by a set of methods element analysis, thermogravimetry, IR and diffuse reflection spectroscopy, magnetic susceptibilities measurements. The scheme of their structure has been proposed. It was established that in all complexes was implemented the same monodeprotonated ketone form $HLpv$ with coordination through the azometine nitrogen atom and carbonilic and carboxylic groups oxygens, without the participation of the pyridine nitrogen.

Key words: coordination, complexes, pyruvic acid pyridinoylhydrazones.