

Строение всех полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для полученных соединений с парамагнитными атомами проведены исследования магнитных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60179) и Российского научного фонда (14-23-00176).

Список литературы

1. N. V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, A. S. Bogomyakov et al. Eur. J. Inorg. Chem. (2017) 547.
2. E. S. Bazhina, G. G. Aleksandrov, A. S. Bogomyakov et al. Polyhedron (2014) 77:47.
3. Е. Н. Зорина-Тихонова, Н. В. Гоголева, Е. В. Александров и др. Изв. АН. Сер. хим. (2016) 3:759.
4. E. Zorina-Tikhonova, N. Gogoleva, A. Sidorov et al. Eur. J. Inorg. Chem. (2017) 1396.
5. E. Zorina, N. Zauzolkova, A. Sidorov et al. Inorg. Chim. Acta (2013) 396:108.
6. E. Zorina-Tikhonova, N. Gogoleva, A. Sidorov et al. Polyhedron (2017) 130:67.

Строение и свойства комплексов карбоксилатов 3d-металлов с гидразидами бензойной и фенилуксусной кислот

Т. В. Мандзий¹, Т. В. Кокшарова¹, В. С. Сергиенко^{2,3}, М. Д. Суражская²

¹Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина, e-mail: mandziitaras@gmail.com

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия,

³Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

Изучено взаимодействие валератов, бензоатов и 5-сульфосалицилатов кобальта(II), никеля(II) и цинка с гидразидами бензойной (L) и фенилуксусной (R) кислот. Комплексы валератов и бензоатов с бензгидразидом получали взаимодействием водного раствора лиганда с кристаллическими солями металлов, комплексы 5-сульфосалицилатов – взаимодействием водного раствора сульфосалицилата соответствующего металла с водным раствором бензгидрида. Все комплексы с фенилацетгидразидом получали при добавлении к водному раствору фенилацетгидрида метанольного раствора карбоксилата

соответствующего 3d-металла. Изучено влияние на состав продуктов взаимодействия соотношения исходных реагентов, природы растворителя, температуры.

В комплексах валератов и сульфосалицилатов никеля(II) и цинка с бензгидразидом реализуется соотношение металл : лиганд = 1 : 2, во всех остальных комплексах – 1 : 3. Бензоат никеля(II) в зависимости от соотношения реагентов с бензгидразидом дает два состава – 1 : 2 и 1 : 3. Для кобальта(II) был получен также комплекс $[\text{Co}(\text{L})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$. В составе комплексов сульфосалицилатов всех трех металлов и бензоата никеля(II) с фенилацетгидразидом присутствует кристаллизационная вода.

Для комплексов $[\text{Co}(\text{L})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_3Ssal – 5-сульфосалициловая кислота) (I), $[\text{NiR}_3]\text{Benz}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Ni}(\text{R})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) структуры определены методом РСА. Структурные единицы комплекса I – комплексные катионы $[\text{Co}(\text{L})_3]^{2+}$, хлорид- и гидроксид-анионы, молекулы сульфосалициловой кислоты и воды, объединенные между собой водородными связями. В комплексном катионе центральный ион кобальта находится в октаэдрическом окружении из трех молекул бидентатного бензгидразида, хромофор CoN_3O_3 . Фенильные циклы участвуют в π – π -стэкинг-взаимодействии с формированием центросимметричных димеров. Внешнесферные молекулы сульфосалициловой кислоты представляют собой димер, в котором все атомы двух молекул H_3Ssal находятся попарно в заслоненном состоянии, что весьма редко встречается при π – π -стэкинг-взаимодействиях.

В фенилацетгидразидных комплексах кристаллы построены из комплексных катионов $[\text{MR}_3]^{2+}$, бензоат (комплекс II) или дважды депротонированный сульфосалицилат (комплекс III) и кристаллизационных молекул воды. Атом металла координирован по вершинам октаэдра тремя атомами кислорода и тремя атомами азота трех бидентатно-хелатных фенилацетгидразидных лигандов с образованием пятичленного цикла.

По данным ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения установлено, что все комплексы состава 1 : 3 имеют октаэдрическое строение координационного узла MN_3O_3 , а комплексы никеля(II) с бензгидразидом состава 1 : 2 – тетраэдрическое NiN_2O_2 .

Изучена термическая устойчивость синтезированных координационных соединений. Для бензоатных комплексов с бензгидразидом термическая устойчивость практически не зависит от природы металла, во всех остальных случаях термостабильность зависит от природы металла, гидразида и аниона. Для обоих лигандов и всех анионов комплексы никеля(II) более устойчивы, чем комплексы цинка. Комплексы кобальта(II) более устойчивы по сравнению с комплексами никеля(II) и цинка для соединений валератов и бензоатов с

фенилацетгидразидом, менее устойчивы для бензгидразид-валератных соединений и занимают промежуточное положение для фенилацетгидразид-сульфосалицилатов.

Синтез, строение и спектральные характеристики комплексов некоторых металлов с N-гидроксиамидом 3-[3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-иден]-2-оксопропановой кислоты

Е. И. Полякова, В. В. Давыдов

Российский университет дружбы народов, Москва

e-mail: alania1980@mail.ru

Комплексы металлов с N-гидроксиамидом 3-[3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-иден]-2-оксопропановой кислоты (**L**) представляют интерес как новые биологически активные вещества, а также как объекты для изучения проблем конкурентной координации сложных полифункциональных гетероциклических лигандов в координационной химии.

Синтез комплексов солей Cu(II), Cu(I), Co(II) и Cd(II) с **L** выполнен в неводных средах при соотношении $M : L = 1 : 2$ или $1 : 1$. Согласно данным элементного анализа комплексы имеют состав $CuLCl_2 \cdot H_2O$, $CuLBr_2 \cdot 2H_2O$, $Cu_2(L-H)_2$, $Cu(L-H)NO_3 \cdot H_2O$, $CoL(L-H)Cl$, $CdL(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, где **L-H** – депротонированная молекула **L**. Монокристаллов координационных соединений, пригодных для РСА, получить не удалось, поэтому сведения об их строении в растворах и в твердом состоянии были получены методами электронной, ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии. Соединение **L** может входить в состав комплексов в молекулярной форме или анионной (депротонированной) форме **L-H**. При этом в ходе синтеза возможно изменение изомерной формы лиганда, а его присоединение к металлу может осуществляться за счет разных донорных центров (N, O).

Ранее нами было установлено, что в кристалле и растворах **L** находится в виде енаминного изомера (рис.).