

УДК 546-386:535.343-15

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ ДИНІТРАТУ КАДМІЮ(II) З 3-МЕТОКСИБЕНЗГІДРАЗИДОМ

Роман Л.Ю., Чундак С.Ю., Дашкевич М. \*, Марійчук Р.Т.

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, 88000, м.Ужгород

\*Інститут низьких температур та структурних досліджень, м. Вроцлав, Польща

Похідні гідразину (гідразиди, гідразони) займають особливе місце серед органічних лігандів. Це впливає із різноманітності їх донорних властивостей та здатності змінювати дентатність у залежності від умов проведення конкретної реакції комплексоутворення [1,2]. Тому органічні поліфункціональні похідні гідразину викликають незмінний та підвищений інтерес вчених і спеціалістів різних областей науки та промисловості. Особливе місце серед цих сполук займають полідентатні органічні похідні гідразину, які поряд з електронодонорними атомами Нітрогену містять інші електронодонорні атоми і функціональні групи. Сполуки такого роду володіють великою різноманітністю синтетичних, комплексоутворюючих, окисно-відновних, кислотно-основних, біологічно активних властивостей, що і обумовлює актуальність їх інтенсивного вивчення і сприяє широкому застосуванню [3-10].

Зважаючи на це, авторами виконано синтез та ідентифікацію комплексної сполуки нітрату Кадмію(II) з 3-метоксибензгідразидом. Вивчено її склад та будову методами елементного аналізу, ПМР, ІЧ-спектроскопічного та рентгеноструктурного аналізів.

### Експериментальна частина

Комплексну сполуку аква(нітрато- $k^2O_5O'$ )біс(3-метоксibenзгідразид- $k^2N^2,O$ )кадмій(II) нітрат  $([Cd(G3-OCH_3BK)_2(H_2O)NO_3]NO_3)$  синтезовано безпосередньо взаємодією гарячих

етанольних розчинів  $Cd(NO_3)_2 \times 6H_2O$  і гідразиду 3-метоксибензенової кислоти (Г3-ОСН<sub>3</sub>БК).

У якості вихідних речовин використовували комерційний 6-тиводний динітрат Кадмію(II) марки „х.ч.“, гідразид 3-метоксибензенової кислоти (Г3-ОСН<sub>3</sub>БК) синтезовано із гідразин-гідрату „х.ч.“ та етилового естеру 3-метоксибензенової кислоти „ч.д.а.“ з наступною очисткою (перекристалізацією в етанолі) і контролем складу.

Хімічний склад одержаного комплексу встановлено за допомогою елементного аналізу: вміст Кадмію визначено методом комплексонометричного титрування [11], вміст Нітрогену – за методом Дюма [12], вміст Карбону та Гідрогену – методом Прегля [13]. Встановлено, що комплексна сполука містить 19.11(4) % Кадмію, 32.70(3) Карбону, 3.74(2) Гідрогену та 14.27(4) % Нітрогену, що узгоджується з теоретично розрахованими величинами.

Капілярним методом визначено температуру плавлення комплексу, яка рівна 295(2)К.

Для синтезованого комплексу Кадмію (II) знято ІЧ-спектр, який реєструвався в таблетках KBr [14] на приладі UR-20. Спектри ПМР в  $CD_3OD$  вивчені на спектрометрі "Bruker" 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС. На монокристалах  $[Cd(G3-OCH_3BK)_2(H_2O)NO_3]NO_3$  проведено повний рентгеноструктурний аналіз (РСА) за допомогою дифрактометра Kuma KM-4.

### Результати та їх обговорення

Комплекс складу  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  синтезовано із гарячого спиртового розчину, що містив 1 ммоль  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  і 1 ммоль ГЗ-ОСН<sub>3</sub>БК.

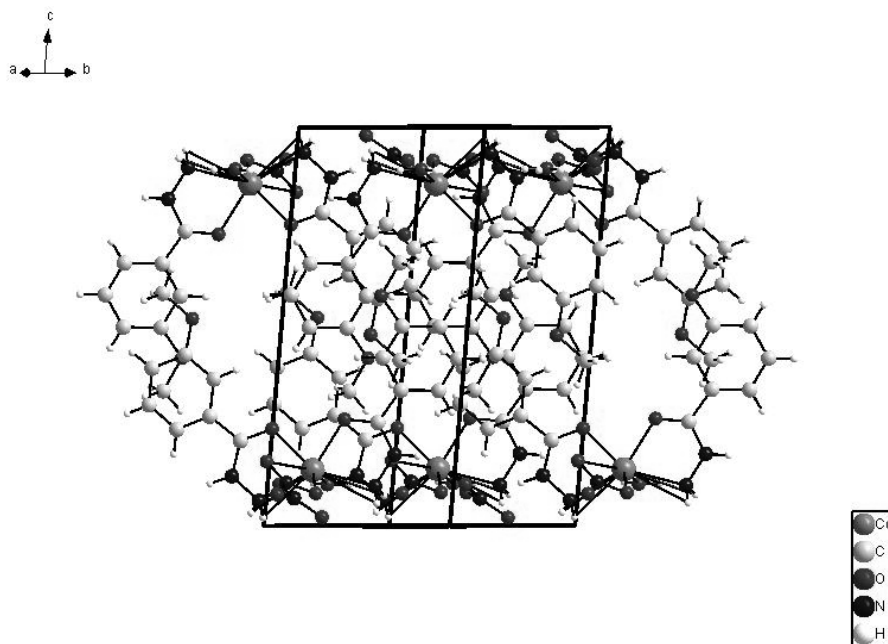
Одержана комплексна сполука кристалізується у вигляді прозорих голчастих кристалів. Кристалізація проходить після охолодження розчину до кімнатної температури протягом доби. Утворений кристалічний осад відфільтровано на фільтрі Шотта, промито спиртом та діетиловим ефіром і висушено на повітрі. Вихід продукту складає  $\approx 66\%$  від теоретичного.

Синтезований комплекс  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  має склад, що відповідає брутто формулі  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CdN}_6\text{O}_{11}$  ( $M = 586.8$ ). Як показали дослідження, при співвідношенні реагуючих компонентів 1:1 утворюється комплекс складу  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-}$

$\text{ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ , що відповідає відношенню  $\text{Me:L} = 1:2$ . Надлишок нітрату Кадмію, що не прореагував із ГЗ-ОСН<sub>3</sub>БК вимито спиртом. Очевидно, це і є причиною відносно низького виходу продукту.

Для проведення рентгено-структурного аналізу було вибрано кристал розміром  $0.34 \times 0.11 \times 0.08$  мм, який легко піддається механічній обробці, що значно полегшує підготовку зразка. Досліджуваний монокристал стійкий на повітрі, що дає можливість проводити експеримент у атмосферних умовах.

Елементарну комірку комплексної сполуки складають 6 молекул  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ , які кристалізується у триклінній сингонії, просторова група  $P^1(N_2)$ , параметри елементарної комірки  $a=8.1229(9)\text{Å}$ ,  $\alpha=79.35(1)^\circ$ ;  $b=9.4331(8)\text{Å}$ ,  $\beta=84.62(1)^\circ$ ;  $c=14.8130(13)\text{Å}$ ,  $\gamma=80.55(1)^\circ$ . (Рис.1.).



**Рис. 1.** Елементарна комірка комплексної сполуки  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  на основі аналізу кристалічної структури.

Кристалічна структура названого комплексу складається із комплексного катіону  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2 \times \text{NO}_3]^+$  та нітрат-іону у зовнішній координаційній сфері (Рис. 2).

Аналізуючи рисунок 2 спостерігаємо, що двохвалентний Кадмій є семи координуваним двома атомами Нітрогену

амінних груп (N(12A), N(12B)), двома атомами Оксигену карбонільних груп (O(11A), O(11B)), двома атомами Оксигену внутрішньосферної нітрато-групи O(2) і O(3) та одним атомом Оксигену молекули води O(W), яка також входить у внутрішню сферу коплкесу. Довжини вказаних зв'язків Кадмію подано у таблиці 1.

Із розгляду таблиці 1 видно, що зв'язок Cd – O(2) є найдовшим із всіх координаційних зв'язків (2.772 Å), і з однієї сторони ми можемо зробити висновок, що атом Оксигену O(2) знаходиться на відстані, яка є достатньо віддаленою від центрального атому, щоб пройшло утворення ковалентного зв'язку. У такому випадку, координаційне число Кадмію

становитиме 6, що для даного металу є характерним. Але, як показали дослідження XXI століття [14, 15] Кадмій(II) може мати координаційне число рівне 7. Таким чином, зв'язок Cd – O(2) є рівноцінним з іншими координаційними зв'язками і тим самим доповнює пентагонально біпірамідальне оточення Кадмію.

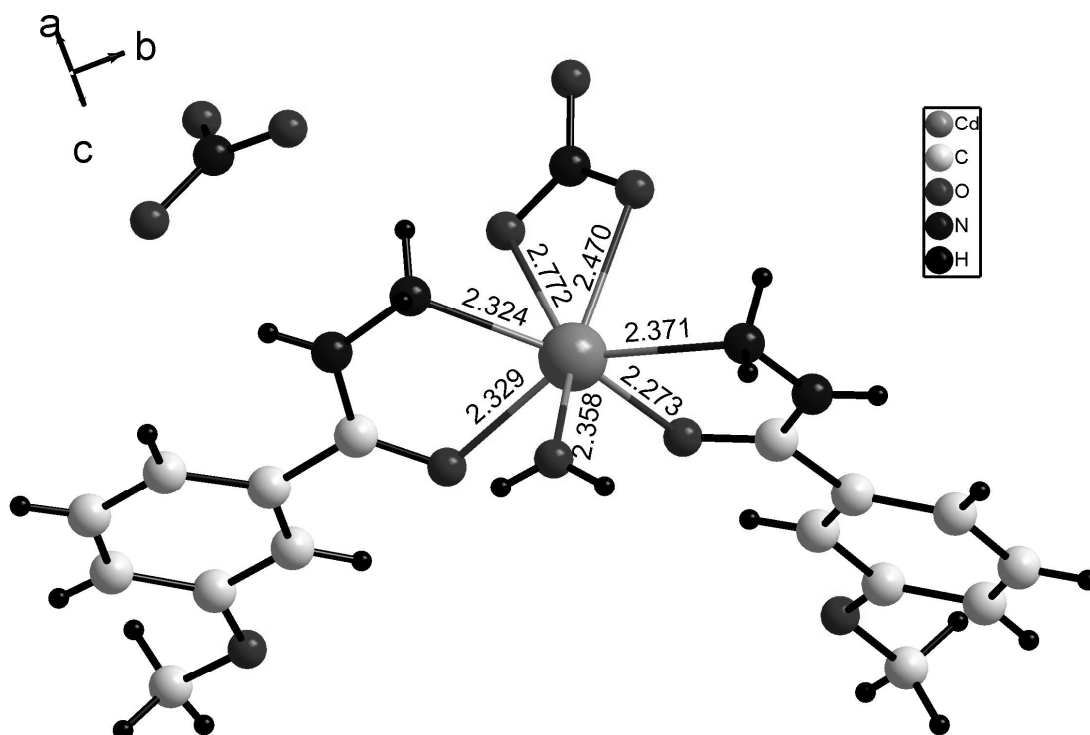


Рис. 2. Будова молекулярного фрагменту комплексної сполуки  $[\text{Cd}(\Gamma 3\text{-OCH}_3\text{BK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$

Таблиця 1.

Довжини зв'язків між атомами Кадмію та аніонами, що складають координаційний поліедр у молекулі комплексної сполуки  $[\text{Cd}(\Gamma 3\text{-OCH}_3\text{BK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$

Атоми	Cd(1) – N(12A)	Cd(1) – N(12B)	Cd(1) – O(11A)	Cd(1) – O(11B)	Cd(1) – O(3)	Cd – OW1	Cd(1) – O(2)
Довжина зв'язку, Å	2.3712(19)	2.3245(18)	2.2728(15)	2.3293(16)	2.4693(18)	2.3581(16)	2.772(16)

Відстань Cd(1) – N(12A) довші за Cd(1) – O(11A) на 0.0984 Å, а Cd(1) – N(12B) довші від Cd(1) – O(11B) на 0.0048 Å. Зв'язок Cd(1) – O(2A) довший за зв'язок Cd(1) – O(1A) на 0.1112 Å. Внутрішні кути

складають для O(11A) – Cd – N(12B) – 152.35(6); O(11A) – Cd – O(11B) – 85.41(6); N(12B) – Cd – O(11B) – 71.15(6); O(11A) – Cd – OW1 – 109.26(6); N(12B) – Cd – OW1 – 83.18(6); O(11B) – Cd – OW1 – 83.69(6); O(11A)

– Cd – N(12A) – 71.07(6); N(12B) – Cd – N(12A) – 136.35(6); O(11B) – Cd – N(12A) – 145.79(6); OW1 – Cd – N(12A) – 81.22(6); O(11A) – Cd – O389.69(6); N(12B) – Cd – O3 – 94.29(6); O(11B) – Cd – O3 – 130.13(6); OW1 – Cd – O3 – 143.36(6); N(12A) – Cd – O – 375.64(6).

Будову комплексної сполуки досліджували також методами ПМР та ІЧ-спектроскопії.

ІЧ-спектри комплексної сполуки  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$  одержано в області 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 3.).

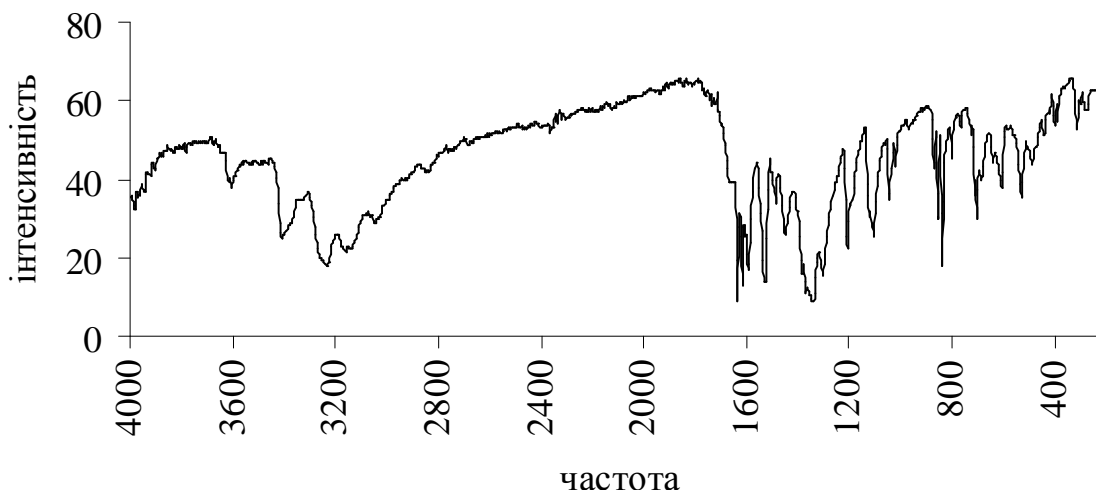


Рис. 3. ІЧ-спектр комплексної сполуки  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$ .

Значення частот деяких ліній поглинання комплексної сполуки  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$  наведено у табл.2.

Отже, проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження вказують, що в області  $\sim 3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  у ІЧ-спектрах комплексу  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$  лежать складні лінії поглинання, які значно зміщені у низькочастотну область у порівнянні зі

спектром вільного ліганду із-за участі аміногрупи у комплексоутворенні. Більш високочастотні лінії у цій області віднесено (Табл. 2.) до валентних коливань зв'язку NH вторинної аміногрупи (NH), а низькочастотні – до антисиметричних і симетричних валентних коливань зв'язку NH первинної аміногрупи ( $\text{NH}_2$ ) [16].

Таблиця. 2.

Результати аналізу ІЧ-спектру координаційної сполуки  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$ .

Речовина	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Me-O})$	$\nu(\text{Me-N})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
$[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$	3140	3046	1636	528	604	3604
ГЗ-НБК	3250	3155	1670	-	-	-

Експериментально нами встановлено, що у ІЧ-спектрі ГЗ-ОСН<sub>3</sub>БК записаних у таблетках KBr, валентним коливанням  $\nu(\text{C}=\text{O})$  відповідає лінія при  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Оскільки молекула гідрозиду містить поряд з карбонільною групою  $\text{C}=\text{O}$  також групи  $\text{NH}_2$  і  $\text{NH}$ , то в області прояву валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{O})$  з'являється також характеристична

лінія плоских деформаційних коливань  $\delta(\text{NH}_2)$ . Зазвичай ці лінії можуть накладатися і давати одну інтенсивну лінію в області  $1690\text{ - }1500\text{ cm}^{-1}$ . Дана лінія називається «амід І». Саме ця лінія у ІЧ-спектрі, записаного в таблетках KBr і проявляється при  $1670\text{ cm}^{-1}$  (розчеплення на лінії  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\delta(\text{NH}_2)$  не відбувається). У досліджуваному комплексі

цій лінії відповідає значення  $1636\text{см}^{-1}$ . Такий детальний розгляд ліній валентних коливань груп C=O та NH<sub>2</sub> у гідразиді пояснюється тим, що саме Оксиген карбонільної групи та Нітроген первинної аміногрупи гідразиду являються тими донорними атомами, які потенційно можуть приймати участь у координації.

Аналіз ІЧ-спектрів комплексу Кадмію(II) показує пониження частот валентних коливань карбонільної групи у порівнянні з  $\nu(\text{C}=\text{O})$  некоординованого ліганду на  $34\text{см}^{-1}$ . Це вказує, по-перше, на координацію ліганду з йонами досліджуваних металів через Оксиген карбонільної групи, а по-друге, на міцний водневий зв'язок, що має місце у вільному кристалічному ліганді, який можна порівняти зі зв'язком метал-ліганд. Частоти валентних коливань первинної аміногрупи NH<sub>2</sub> у всіх комплексах помітно знижені у порівнянні з частотами  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$  некоординованого гідразиду, тим самим підтверджуючи участь NH<sub>2</sub>-групи гідразиду у комплексоутворенні.

В області  $1200\text{см}^{-1}$  спостерігається інтенсивна лінія поглинання, що відповідає деформаційним коливанням групи NH, а в області близько  $1100\text{см}^{-1}$  – лінії, що характеризують крутильні коливання аміногрупи.

В області  $3404\text{см}^{-1}$  спостерігається інтенсивна лінія поглинання, яка відповідає

коливанням OH-групи води, що входить до внутрішньої координаційної сфери сполуки. Цей факт підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу. Частота при  $3604\text{см}^{-1}$  може свідчити про те, що у досліджуваному зразку були сліди вологи.

У межах  $\sim 400\text{--}700\text{см}^{-1}$  у спектрі комплексної сполуки  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$  наявні складні лінії поглинання. Високочастотні лінії віднесено до коливань за участю зв'язку Me-N, низькочастотні – за участю зв'язку Me-O. Розгляд частот коливань фенольного кільця не проводилось.

Для вирішення питання про характер координації лігандів Кадмієм(II) і місця локалізації координаційного зв'язку в досліджуваному комплексі проведено також співставлення характеристичних смуг поглинання у ПМР спектрах синтезованої сполуки та вільного гідразиду. У таблиці наведено результати ПМР спектроскопії. Значне зміщення хімічного зсуву (табл. 3) протонів при групах гідразидного фрагменту (тобто при NH, NH<sub>2</sub>) підтверджує його участь в утворенні п'ятичленного металоциклу. Кількість протонів вихідних лігандів і органічної частини комплексів є однаковим, отже зв'язки між гідразидною групою і металом утворюються без заміщення Гідрогену.

Таблиця 3.

Дані ПМР спектроскопії  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$ 

Гідразид	$\delta$ , м.ч., J, Гц	Комплекс	$\delta$ , м.ч., J, Гц
ГЗ-ОСН <sub>3</sub> БК	4.503 м (1H, NH <sub>2</sub> ) 7.061, 7.382 м (1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ОСН <sub>3</sub> ) 9.776 м (1H, NH)	$[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$	5.407 м (1H, NH <sub>2</sub> ) 7.181, 7.420 м (1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ОСН <sub>3</sub> ) 10.583 м (1H, NH)

Таким чином, наведена інтерпретація повністю співпадає з уявленням про те, що у досліджуваному комплексі  $[\text{Cd}(\text{ГЗ-ОСН}_3\text{БК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  молекули гідразиду ГЗ-ОСН<sub>3</sub>БК присутні у внутрішній координаційній сфері у амідній формі і зв'язані з атомом Cd<sup>2+</sup> через групи NH<sub>2</sub> і CO, утворюючи п'ятичленні цикли (Рис.2.).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны, – М.:Наука. – 1974. – 416 с.
2. Heinemann B. Prophage Induction in Lysogenic *Escherichia coli* with Simple Hydroxylamine and Hydrazine Compounds // Applied Microbiology, - 1971, - 726-731 p.
3. Aitken S.M., Ouellet M., Percival M.D. and English A.M. Mechanism of horseradish peroxidase inactivation by benzhydrazide: a critical evaluation

of arylhydrazides as peroxidase inhibitors // *Biochem. J.* – 2003. - V. 375, - 613-621 p.

4. Pasqualoto Kerly F.M., Ferreira E.I., Santos-Filho O.A. and Hopfinger A.J. Rational Design of New Antituberculosis Agents: Receptor-Independent Four-Dimensional Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis of a Set of Isoniazid Derivatives// *J. Med. Chem.* – 2004, - Vol. 47, - 3755-3764. p.

5. Mekenyan O.G., Schultz T.W., Veith G.D. and Kamenska V. "Dynamic" QSAR For Semicarbazide-induced Mortality in Frog Embryos// *J. of applied toxicology*, – Vol. 16 (4), - 1996. –355-363 pp.

6. Комплексы переходных металлов с гидразонами: Физико-химические свойства и строение / В. А. Коган, В. В. Зеленцов, Г. М. Ларин, В.В. Луков. - М.: Наука, 1990. – 112с.

7. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И. Интерпретация ИК-спектров комплексов Co(II) с депротонированной формой бензоилгидразина// *Ж. неорг. химии.* - 1972. - Т.17, №12. - 3268-3274с.

8. Цивадзе А. Ю., Харитонов Ю. Я., Цинцадзе Г. В., Петриашвили Ж. Д. Колебательные спектры комплексов цинка, кадмия и меди с никотингидразидом // *Коорд. химия.* 1977. - Т.3, №8. - 1164-1173с.

9. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоришвили П.В., Нагешвили С.Ш. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и ртути с орто-, мета- и пара-

нитробензоилгидразином// *Журн. неорг. химии* , - Том XIX, - Вып.7, - 1974. –1765. -1771 с.

10. Гогоришвили П.В., Нагешвили С.Ш., Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И. Роданидные комплексы Zn, Cd, Hg с бензоилгидразидом и его орто-, мета- и пара-моонитропроизводными// *Журн. неорг. химии* , - Том XX, - Вып.6, - 1975. – 1526-1529 с.

11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. Перев. с нем., - М.: Химия, - 1970. –360 с.

12. Методы количественного органического элементного микроанализа/ Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М., Резл В. – М.: Химия, 1987. - 296с.

13. Прегль Ф. Органический практикум. Перев. с англ. М. – Л., - 1934. - 311 с.

14. Padhi S. Synthesis, structure, thermal studies on Zn(II), Cd(II) complexes of N-(2-pyridylmethyl)pyridine-2-carbaldimine and N-(2-pyridylmethyl)pyridine -2-methylketimine/ Padhi S., Sahu R., Manivannan, *Polyhedron.* — 2008.- P.27–805 – 811 v.

15. Keypour H. Synthesis and characterization of three Cd(II) Schiff-base macrocyclic N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> complexes / Keypour H., Azadbakht R., Khavasi H. – *Polyhedron.* – 2008. – P.27. – 648 – 654 v.

16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство. Перев. с англ. - М.: Мир, 1965. - 209с.

## CRYSTAL STRUCTURE OF CADMIUM DINITRATE COMPLEX WITH 3-METHOXSIBENZOHYDRAZIDE

Roman L.Yu., Chundak S.Yu., Daszkiewicz M., Mariychuk R.T.

The complex compound of [aqua(nitrato-*k*<sup>2</sup>O:O')bis-(3-methoxibenzohydrazide-*k*<sup>2</sup>N<sup>2</sup>,O) cadmium(II)] nitrate was successfully synthesized from hot ethanol solutions. The peculiarities of structure have been discussed with using of single crystal X-ray diffraction analysis, NMR and IR-spectroscopy data.