

УДК 546-386:535.343-15

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

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

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

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

***Львівський національний університет ім. І. Франка, м. Львів*

Гідразида та їх похідні добре відомі, як біологічно активні речовини [1, 2]. Цілий ряд із них успішно використовуються у медицині в якості терапевтичних засобів, які проявляють протитуберкульозну активність [3-5]. Однак, біологічна активність комплексних сполук бензгідразидів металів досліджена недостатньо. Це в першу чергу пов'язано з недостатнім знанням властивостей та будови комплексних сполук металів з гідразидами. Так, у значній кількості робіт описано склад комплексних сполук металів з гідразидами монокарбо-нових кислот, природу хімічного зв'язку, механізм їх утворення, термічну стійкість, але відсутні є відомості щодо кристалічної структури таких комплексів, дослідження їх біологічної активності та можливостей практичного застосування вказаних сполук [6-8].

Зважаючи на це, авторами виконано синтез та ідентифікацію комплексної сполуки нітрату Кадмію(II) з 3-нітробензгідразидом. Вивчено її склад та будову методами елементного аналізу, ПМР-, ІЧ-спектроскопічного та рентгеноструктурного аналізів. Перші спроби синтезу даного комплексу було опубліковано у роботах [9,10]. Однак у літературі відсутнє експериментальне дослідження будови вказаного комплексу, а запропонована будова комплексу базувалася тільки на основі ІЧ-спектроскопії та аналізу хімічного складу.

Експериментальна частина

Комплексну сполуку (ди-мета-нітро- $\kappa^3\text{-O,O'}/\text{O''}$ -біс[біс(3-бензгідразиду- $\kappa^2\text{N}^{\prime}$,O)кадмію(II)]динітрату $([\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3)$ синтезовано безпосередньою взаємодією гарячих етанольних розчинів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

і гідразиду 3-нітробензенової кислоти (ГЗ-НБК) у молярному співвідношенні 1:1.

В якості вихідних речовин використовували комерційний 6-ти водний динітрат Кадмію(II) марки („х.ч.“) та гідразид 3-нітробензенової кислоти (ГЗ-НБК), який синтезовано із гідразин-гідрату („х.ч.“) та етилового естеру 3-нітробензойної кислоти („ч.д.а.“) з наступною перекристалізацією в етанолі.

Хімічний склад одержаного комплексу встановлено за допомогою елементного аналізу: вміст Кадмію визначено методом комплексонометричного титрування [11], вміст Нітрогену - за методом Дюма [12]. Встановлено, що комплексна сполука містить 18.70(2) % Кадмію та 18.69(2) % Нітрогену, що узгоджується з теоретично розрахованими величинами.

Капілярним методом визначено температуру плавлення комплексу, яка рівна 428К.

Для синтезованого комплексу Кадмію знято ІЧ-спектр, який реєструвався в таблетках KBr [11] на приладі UR-20. Спектри ПМР в CD_3OD вивчені на спектрометрі "Bruker" 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС. На монокристалах $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ проведено повний рентгеноструктурний аналіз (РСА) за допомогою дифрактометра Kuma KM-4.

Результати та їх обговорення

Одержана комплексна сполука кристалізується у вигляді прозорих кристалів жовтого кольору. Кристалізація проходить після охолодження розчину до кімнатної температури протягом доби. Утворений кристалічний осад було відфільтровано на фільтрі Шотта, промито спиртом та діети-

ловим ефіром і висушено на повітрі. Вихід продукту складав $\approx 62\%$ від теоретичного.

Синтезований комплекс $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ має склад, що відповідає брутто формулі $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CdN}_8\text{O}_{12}$ ($M = 598.73$). Як показали дослідження, при співвідношенні реагуючих компонентів 1:1 утворюється комплекс складу $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$, що відповідає відношенню $\text{Me:L} = 1:2$. Надлишок нітрату кадмію, що не прореагував із ГЗ-НБК вимито спиртом. Очевидно, це і є причиною відносно низького виходу продукту.

Для проведення рентгено-структурного аналізу було вибрано кристал розміром $0.38 \times 0.35 \times 0.10$ мм, який легко піддається механічній обробці, що значно полегшує підготовку зразка. Досліджуваний монокристал стійкий на повітрі, що дає можливість проводити експеримент у атмосферних умовах.

Кристалічна структура молекулярного фрагменту одержаного комплексу показана на Рис. 1.

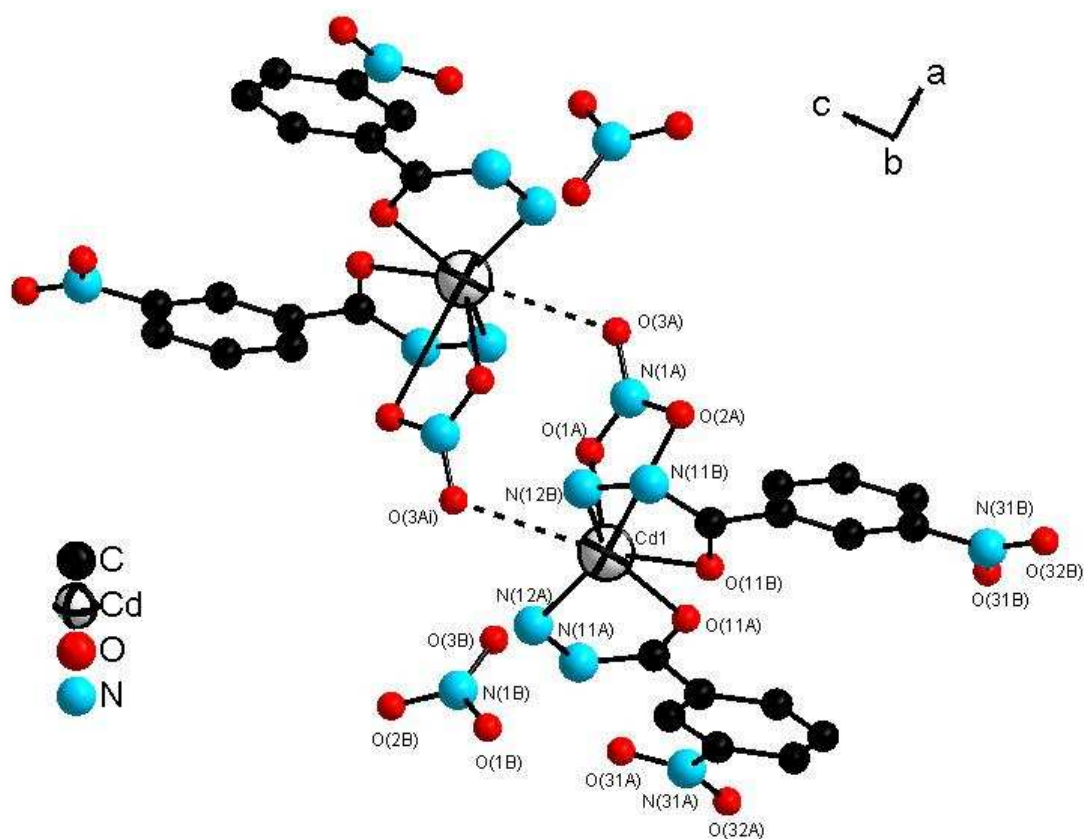


Рис. 1. Будова молекулярного фрагменту комплексної сполуки $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$.

Комплексна сполука Кадмію з ГЗ-НБК представляє собою біядерний комплекс в якому катіони Кадмію сполучені двома мостиковими нітратними групами – одною бідентатно O(1A), O(2A), іншою монодентатно O(3Ai) (Рис. 1).

Елементарну комірку комплексної сполуки складають 16 молекул $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$, яка кристалізується у моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/c$ (N14), параметри елементарної комірки $a =$

$7.922(2) \text{ \AA}$, $b = 7.624(2) \text{ \AA}$, $c = 34.325(7) \text{ \AA}$, $\beta = 93.67(3)^\circ$, $V = 2068.8(7) \text{ \AA}^3$ (Рис. 2).

Атоми двохвалентного Кадмію є семи координуваним двома атомами Нітрогену амінних груп молекул гідрозиду (N(12A), N(12B)), двома атомами Оксигену карбонільних груп (O(11A), O(11B)), трьома атомами Оксигену внутрішньосферних нітратних-груп O(1A), O(2A), O(3Ai). Внутрішньосферні нітратні групи відіграють роль містка, що зв'язує два атоми Кадмію.

Слід звернути увагу, що один атом Оксигену (O1B) нітрат-йону зовнішньої сфери знаходиться на відстані 3.18 Å від центрального іону металу, тобто зв'язок Cd(1) – O(1B) є найдовшим. Така відстань

реально може вказувати на слабку електростатичну взаємодію між Cd^{2+} та NO_3^- - іону, що знаходиться у зовнішній сфері [13, 14] (Рис.2.).

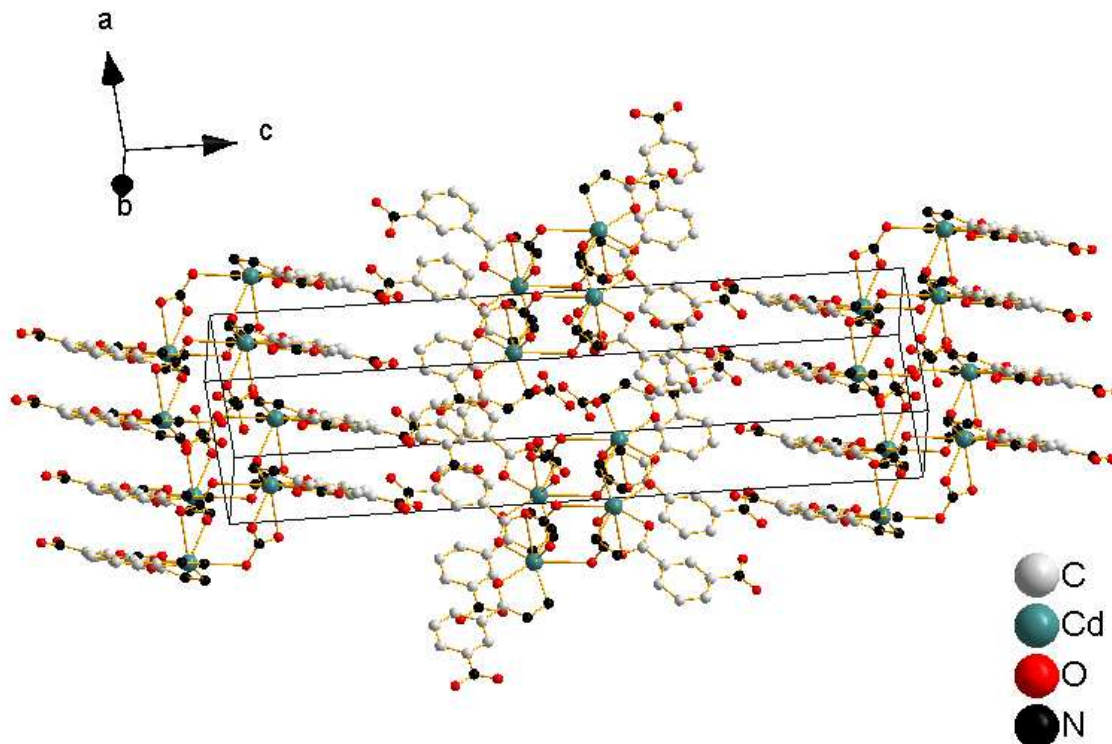


Рис. 2. Елементарна комірка комплексної сполуки $[\text{Cd}(\text{Гм-НБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$.

Найменші довжини зв'язків Кадмію (II) із атомами Нітрогену аміних груп гідразиду представлені у Табл.1.

Таблиця 1. Довжини зв'язків між атомами Кадмію та аніонами, що складають координаційний поліедр у молекулі комплексної сполуки $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$

Атоми	Довжина зв'язку, Å
Cd(1) – N(12A)	2.262(2)
Cd(1) – N(12B)	2.268(2)
Cd(1) – O(11A)	2.287(2)
Cd(1) – O(11B)	2.301(2)
Cd(1) – O(1A)	2.399(2)
Cd(1) – O(2A)	2.778(2)
Cd(1) – O(3Ai)	2.848(2)

Відстань Cd(1) – N(12A) довша за Cd(1) – O(11A) на 0.025 Å, а Cd(1) – N(12B) довша від Cd(1) – O(11B) на 0.033 Å. Зв'язок Cd(1) – O(2A) довший за зв'язок Cd(1) – O(1A) на 0.379 Å. Хелатні кільця CdN(12A)N(11A)C(11A)O(11A) та CdN(12B)N(11B)C(11B)O(11B) лежать один відносно

одного у площинах, кут між якими складає 25,65°. Внутрішні кути складають для O(11B)-Cd-O(1A) - 124.58°; O(11A)-Cd-O(1A) - 93.12°; O(11A)-Cd-O(11B) - 79.41°; N(12B)-Cd-O(1A) - 99.40°; N(12B)-Cd-O(11A) - 151.16°; N(12B)-Cd-O(11B) - 72.07°; N(12A)-Cd-O(1A) - 87.82°; N(12A)-Cd-O(11B) - 138.33°; N(12A)-Cd-O(11A) - 72.73°; N(12A)-Cd-N(12B) - 133.23°. Мостикова нітратна група по відношенню до лігандів лежить перпендикулярно.

Будову комплексної сполуки досліджували метою ІЧ- та ПМР-спектроскопії. ІЧ-спектри комплексної сполуки $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$ одержано в області 400-4000 cm^{-1} (Рис. 4.).

Значення частот деяких ліній поглинання комплексної сполуки $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$ наведено у Табл.2.

Отже, проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження вказують, що в області ~ 3000-3400 cm^{-1} у ІЧ-спектрах комплексу $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3]\times\text{NO}_3$ лежать складні лінії поглинання, які значно зміщені у

низькочастотну область у порівнянні зі спектром вільного ліганду [15] із-за участі аміногрупи у комплексоутворенні.

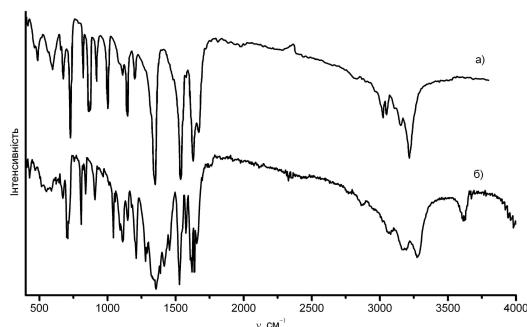


Рис. 4. ІЧ-спектри: а) ліганду ГЗ-НБК та б) комплексної сполуки $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3] \times \text{NO}_3$.

Таблиця. 2. Результати аналізу ІЧ-спектру координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3] \times \text{NO}_3$.

Речовина	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Me}-\text{O})$	$\nu(\text{Me}-\text{N})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
$[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3] \times \text{NO}_3$	3160	3070	1655	420	700	3600
ГЗ-НБК	3210	3150	1674	-	-	-

Це вказує на участь первинної аміногрупи у координації центрального атому.

До «ножничних» деформаційних коливань аміногрупи ($\delta(\text{NH}_2)$) віднесено лінії поглинання близько $1600 - 1630 \text{ cm}^{-1}$, а до «віалових» деформаційним коливанням ($\omega(\text{NH}_2)$) – лінія $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$.

В області 3600 cm^{-1} спостерігається лінія поглинання, яка відповідає коливанням води, але вода не входить до складу комплексу. Це може означати, що досліджуваний зразок був вологим.

Антисиметричним валентним коливанням нітрогрупи ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$) належить інтенсивна лінія поглинання при 1525 cm^{-1} , а до симетричних валентних коливань нітрогрупи ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$) віднесено лінії $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$.

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

У межах $\sim 400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ у спектрі комплексної сполуки $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3] \times \text{NO}_3$ 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.

Таким чином, проведена інтерпретація повністю співпадає уявленням про те,

Більш високочастотні лінії у цій області віднесено (Табл. 3.) до валентних коливань зв'язку NH вторинної аміногрупи (NH), а низькочастотні – до антисиметричних і симетричних валентних коливань зв'язку NH первинної аміногрупи (NH_2) [15].

В області $\sim 1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ найбільша високочастотна лінія близько $\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$ відповідає так званій лінії «амід-I». У спектрах некоординованого ГЗ-НБК ця лінія проявляється при частоті 1674 cm^{-1} . Зміщення лінії «амід-I» у більш низькочастотну область у випадку комплексу складає $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$.

що у досліджуваному комплексі $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3] \times \text{NO}_3$ молекули ГЗ-НБК присутні у внутрішній координаційній сфері у амідній формі і зв'язані з атомом Cd^{2+} через групи NH_2 і CO, утворюючи п'ятичленні цикли (Рис.2.)

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 гідрозиду (Табл.3).

У Таблиці 3 наведено результати ПМР спектроскопії. Значне зміщення хімічного зсуву протонів при групах гідрозидного фрагменту (тобто при NH, NH_2) підтверджує його участь в утворенні п'ятичленного металоциклу. Кількість протонів вихідних лігандів і органічної частини комплексів є однаковим, отже зв'язки між гідрозидною групою і металом утворюються без заміщення Гідрогену.

Таким чином, наведена інтерпретація повністю співпадає з уявленням про те, що у досліджуваному комплексі $[\text{Cd}(\text{ГЗ-НБК})_2\text{NO}_3] \times \text{NO}_3$ молекули гідрозиду ГЗ-НБК присутні у внутрішній координаційній сфері у амідній формі і зв'язані з атомом Cd^{2+} через групи NH_2 і CO, утворюючи п'ятичленні цикли.

Таблиця 3. Дані ПМР спектроскопії $[Cd(\Gamma 3\text{-NBK})_2NO_3] \times NO_3$

Гідрозид	δ , м.ч., J, Гц	Комплекс	δ , м.ч., J, Гц
$\Gamma 3\text{-NBK}$	4.655 м (1H, NH ₂) 7.785 с (1H, C ₆ H ₄ NO ₂) 8.273 д (1H, C ₆ H ₄ NO ₂ , 8, 4) 8.380 д (1H, C ₆ H ₄ NO ₂ , 8, 4) 8.652 с (1H, C ₆ H ₄ NO ₂) 10.191 м (1H, NH)	$[Cd(\Gamma 3\text{-NBK})_2NO_3]NO_3$	5.037 (1H, NH ₂) 7.810 (1H, C ₆ H ₄ NO ₂) 8.300 (1H, C ₆ H ₄ NO ₂ , 8, 4) 8.398 (1H, C ₆ H ₄ NO ₂ , 8, 4) 8.674 (1H, C ₆ H ₄ NO ₂) 10.531 (1H, NH)

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, - p.726-731.
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) 375, - V.613-621.
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, - pp. 3755-3764.
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. – pp. 355-363.
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. - с.3268-3274.
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. -с.1164-1173.
9. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоришвили П.В., Нагешашивили С.Ш. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и ртути с орто-, мета- и паранитробензоилгидразином // Журн. неорг. химии , -Том XIX, - Вып.7, - 1974. – с.1765-1771.
10. Гогоришвили П.В., Нагешашивили С.Ш., Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И. Роданидные комплексы Zn, Cd, Hg с бензоилгидразидом и его орто-, мета- и пара-мононитропроизводными// Журн. неорг. химии , - Том XX, - Вып.6, - 1975. – с.1526-1529.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое 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. Chundak S.Yu., Lukachinec L.Yu and Daszkiewicz M. Di-*m*-nitrate-*k*³O:O^o//-bis[bis(3-nitrobenzohydrazide-*k*²N',O)cadmium(II)] dinitrate // Acta Cryst. (2007). E63, m2893.
14. S.K. Padhi, R. Sahu, V. Manivannan // Synthesis, structure, thermal studies on Zn(II), Cd(II) complexes of N-(2-pyridylmethyl)pyridine-2-carbaldimine and N-(2-pyridylmethyl)pyridine-2-methylketimine. - Polyhedron, - V.27, 2008. - P.805–811.
15. 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-NITROBENZOHYDRAZIDE

L.Yu. Roman, S.Yu. Chundak, M. Daszkiewicz^{*}, R.T. Mariychuk, M.B. Maniako^{**}

The complex compound of di-*m*-nitrate-*k*³O:O^o//-bis[bis(3-nitrobenzohydrazide-*k*²N',O)cadmium(II)] dinitrate was successfully synthesized from hot ethanol solutions. The peculiarities of structure have been discussed with using of X-ray diffraction and IR-spectroscopy data.