

УДК 546.4

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Cd(II) З САЛІЦИЛАЛЬГІДРАЗОНОМ 2-ХЛОРБЕНЗЕНОВОЇ КИСЛОТИ

Роман Л.Ю., Чундак С.Ю., Марійчук Р.Т.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м.Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: lukachinec@ukr.net

Необмежені синтетичні можливості та різні властивості продуктів конденсації карбонільних сполук з моно- і несиметричними дизаміщеними гідразонами постійно приваблювали увагу дослідників [1-8]. На основі них одержано велику кількість різноманітних по будові моно- і гетероядерних координаційних сполук, які знайшли застосування у якості аналітичних форм [9], барвників, каталізаторів можливих технологічних процесів, фармпрепаратів [10,11].

Характерно, що при наявності трьох і більше донорних центрів у молекулі гідразону і відповідним їх розміщенням,

з'являється можливість утворення поліхелатних комплексів, які відрізняються різноманітністю альтернативних варіантів поєднання комплексоутворювача і ліганду. При введенні ОН-групи в альдегідний фрагмент молекули, зростає можливість способів координації $Me - Lig$. При цьому було виявлено, що введення аналогічної групи у гідразидний фрагмент молекули призводить до конкуренції за сполучення з комплексоутворювачем.

Сполуки досліджуваного класу є продуктами конденсації гідразиду відповідної карбонової кислоти і саліцилового альдегіду по схемі:

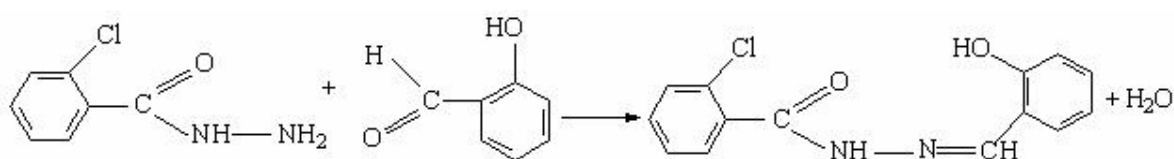


Схема 1. Процес утворення гідразонів карбонових кислот саліцилового альдегіду.

Завдяки наявності у своєму складі трьох донорно-активних атомів (ONO), ці сполуки здатні утворювати комплекси із багатьма іонами металів, виступаючи у реакціях комплексоутворення в ролі трьох-, або двохдентатних лігандів. Якщо врахувати здатність саліцилальгідразонів до таутомеризації, то у реакціях комплексоутворення вони можуть виступати також у якості одно- чи двохосновної кислоти, чим ще більше збільшують

різноманітність синтезованих координаційних сполук.

Враховуючи вище сказане, авторами виконано синтез та ідентифікацію координаційних сполук нітрату та хлориду Кадмію (II) з саліцилальгідразоном 2-хлорбензенової кислоти (СГ2-СІБК). Вивчено їх склад і будову методами елементного аналізу, ПМР та ІЧ-спектроскопічного аналізу. Проведено теоретичні дослідження просторової структури синтезованих

координаційних сполук молекулярним та напівемпіричними (MNDO, RM1, PM3) методами з використанням пакету квантово-хімічних програм «HyperChem-8.0.8.».

Експериментальна частина

Варіюючи умови проведення реакції комплексоутворення досліджуваного саліцилальгідрозону з нітратом та хлоридом Кадмію(II) отримано координаційні сполуки різного складу. Методики синтезу приведено нижче:



координаційну сполуку отримано шляхом попереднього розчинення 3.1г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\times 2.5\text{H}_2\text{O}$ у мінімальній кількості етанолу ($5,0\text{ см}^3$) і 5.6г СГ2-СІБК у $50,0\text{ см}^3$ етанолу при нагріванні (молярне співвідношення $\text{Me}:\text{H}_2\text{L} = 1:2$). Готові гарячі розчини зливали і нагрівали у круглодонній трьохгорлій колбі з зворотнім холодильником на водяній бані (95°C) при постійному перемішуванні 15 хв. Після охолодження із розчину виділялись кристали, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 73% від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у воді і етанолі, не розчинний – у бензені, толуені і хлороформі. $T_{\text{пл.}} = 165^\circ\text{C}$

$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})\text{Cl}]\times\text{H}_2\text{O}$ (II) синтезовано аналогічним способом при зливанні гарячих етанольних розчинів $\text{CdCl}_2\times 2.5\text{H}_2\text{O}$ та СГ2-СІБК при співвідношенні реагуючих компонентів $\text{Me}:\text{H}_2\text{L} = 1:2$. Вихід продукту становить 71% від теоретичного. Сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинна – у бензені, толуені і хлороформі. $T_{\text{пл.}} = 155^\circ\text{C}$

$[\text{Cd}(\text{HL})_2]\times\text{H}_2\text{O}$ (III) отримано шляхом зливання гарячих спиртових розчинів 5.6г СГ2-СІБК ($50,0\text{ см}^3$ етанолу) та відповідної солі Кадмію ($\text{CdCl}_2\times 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\times 4\text{H}_2\text{O}$) у молярному співвідношенні реагентів $\text{Me}:\text{H}_2\text{L} = 1:2$. Після охолодження із розчину випадає дрібнокристалічний осад, який відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 75% від теоретичного. Комплекс

добре розчинний у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинний – у бензені, толуені і хлороформі. $T_{\text{пл.}} = 165^\circ\text{C}$

$[\text{CdL}\times\text{H}_2\text{O}]\times\text{H}_2\text{O}$ (IV) Координаційну сполуку синтезовано при додаванні до розчину 2.8г СГ2-СІБК у гарячій суміші із $25,0\text{ см}^3$ етанолу і $1,0\text{ см}^3$ аміаку приливали етанольний розчин ($5,0\text{ см}^3$), що містить 3.1 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\times 2.5\text{H}_2\text{O}$. Молярне співвідношення реагентів $\text{Me}:\text{H}_2\text{L} = 1:1$. Кристали, що випали відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 64% від теоретичного. Сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинна – у бензені, толуені і хлороформі. $T_{\text{пл.}} = 170^\circ\text{C}$

$[\text{Cd}(\text{HL})\text{NO}_3]\times\text{H}_2\text{O}$ (V) Сполуку отримано шляхом розчинення 2.8 г ліганду СГ2-СІБК у $50,0\text{ см}^3$ етанолу при нагріванні з наступним додаванням до нього спиртового розчину ($5,0\text{ см}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), що містить 3.1 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\times 2.5\text{H}_2\text{O}$. Молярне співвідношення реагентів $\text{Me}:\text{H}_2\text{L} = 1:1$. Через добу випали кристали, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 76% від теоретичного. Координаційна сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у воді і етанолі, не розчинна – у бензені, толуені і хлороформі. $T_{\text{пл.}} = 175^\circ\text{C}$

$[\text{Cd}(\text{HL})\text{Cl}]\times\text{H}_2\text{O}$ (VI) синтезовано згідно вище описаної методики при зливанні гарячих спиртових розчинів СГ2-СІБК з $\text{Cd}(\text{Cl})_2\times 2.5\text{H}_2\text{O}$, у співвідношенні реагентів $\text{Me}:\text{H}_2\text{L} = 1:1$. Вихід продукту становить 70% від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинний – у бензені, толуені і хлороформі. $T_{\text{пл.}} = 170^\circ\text{C}$

Зауважимо, що H_2L – недисоційована (нейтральна) молекула саліцилальгідрозону 2-хлорбензенової кислоти (СГ2-СІБК); HL – монодепротонована молекула вказаного саліцилальгідрозону; L – дидепротонована молекула визначуваного СГ2-СІБК.

У якості вихідних речовин використовували комерційний 6-тиводний динітрат і 2,5-тиводний дихлорид Кадмію(II) марки „х.ч.“. Саліцилальгідрозон 2-хлорбензенової кислоти синтезовано згідно

[12] із гідразиду 2-хлорбензенової кислоти (який, у свою чергу, синтезовано із гідразин-гідрату „х.ч.“ та етилового естеру 2-хлорбензенової кислоти „ч.д.а.“) та саліцилового альдегіду „х.ч.“ з наступною очисткою (перекристалізацією в етанолі) і контролем складу.

Будову координаційних сполук запропоновано на основі порівняння ІЧ-спектрів чистого ліганду та синтезованих сполук, які реєструвалися в таблетках KBr [13] на приладі UR-20; на основі порівняння ПМР-спектрів, які знімали в CD₃OD і вивчали на спектрометрі "Bruker" 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС.

Враховуючи аморфність синтезованих сполук дослідження просторової структури їх проводились молекулярним та напівемпіричними (MNDO, RM1, RM3) методами з використанням пакету квантово-хімічних програм «HyperChem-8.0.8.». Напівемпіричні розрахунки проводились з повною оптимізацією геометричних параметрів (норма градієнту не перевищувала 0.001 ккал/моль) у наближенні обмеженого методу Хартрі-Фока без урахування електронної кореляції. Оптимізація геометричних параметрів проводилась без накладання обмежень по типу симетрії, тому для попередження псевдомінімуму при

розрахунках, здійснювали контроль типу стаціонарної точки (розрахунок коливальних спектрів, які не повинні містити від'ємних частот коливання).

Результати та їх обговорення

Одержані координаційні сполуки кристалізуються у вигляді дрібних кристалів жовтуватого відтінку. Синтезовані сполуки стійкі на повітрі, що дає можливість працювати з ними у звичайних умовах. Вони легко піддаються механічній обробці, що полегшує підготовку зразку до будь-якого аналізу.

Синтезовані сполуки, доведені до повітряно-сухого стану, підлягали аналізу на вміст металу, Нітрогену, Карбону, Гідрогену, Хлору. При визначенні металу наважку комплексу розкладали при нагріванні із сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот, після чого вміст металу встановлювали по відомій методиці комплексонометричного титрування [13]. Нітроген визначено по мікрометоду Дюма [14]. Карбон та Гідроген визначали методом Прегля [15], Хлор – об'ємним методом з попереднім спалюванням наважки у Оксигені [15].

Таблиця 1. Результати хімічного аналізу комплексних сполук С2-СІГБК з нітратами та хлоридами Zn²⁺ і Cd²⁺.

КС	Вміст елементів, %									
	М		С		Н		N		Cl	
	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.
I	15.05±0.02	15.17	45.24±0.04	45.39	3.02±0.01	3.13	9.32±0.01	9.45	9.44±0.03	9.58
II	15.61±0.02	15.73	47.00±0.04	47.08	3.11±0.02	3.25	7.72±0.01	7.84	14.82±0.02	14.91
III	16.46±0.04	16.58	49.48±0.02	49.61	3.20±0.02	3.27	8.20±0.03	8.27	10.40±0.01	10.47
IV	26.50±0.03	26.69	39.81±0.01	39.93	3.03±0.01	3.11	6.51±0.02	6.65	8.30±0.04	8.42
V	24.03±0.03	24.11	35.91±0.04	36.07	2.45±0.03	2.59	8.87±0.04	9.01	7.54±0.03	7.61
VI	25.41±0.02	25.56	38.18±0.02	38.25	2.61±0.02	2.75	6.19±0.03	6.37	16.03±0.01	16.15

Методом зсуву рівноваг встановлено, що мольне відношення компонентів координаційних сполук Cd:H₂L складає як 1:1, так і 1:2 у залежності від умов проведення реакції. Для розрахунку стійкості координаційних сполук металу з СГ2-СІБК

вивчено спектри поглинання розчинів комплексів в УФ-області. Константи стійкості координаційних сполук розраховано методом Комаря [16], результати яких представлено у табл. 2.

Таблиця 2. Деякі хіміко-аналітичні характеристики координаційних сполук Cd^{2+} з СГ2-СІБК.

Координаційна сполука	pH	$\epsilon \times 10^2$	β
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})\text{NO}_3] \times \text{H}_2\text{O}$	4.0	90.1 ± 0.4	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^4$
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})\text{Cl}] \times \text{H}_2\text{O}$	4.0	92.7 ± 0.2	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^4$
$[\text{Cd}(\text{HL})_2] \times \text{H}_2\text{O}$	4.0	86.6 ± 0.2	$(4.1 \pm 0.2) \times 10^4$
$[\text{CdL} \times \text{H}_2\text{O}] \times \text{H}_2\text{O}$	8.0	82.3 ± 0.5	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^5$
$[\text{Cd}(\text{HL})\text{NO}_3] \times \text{H}_2\text{O}$	4.0	92.2 ± 0.4	$(9.3 \pm 0.1) \times 10^5$
$[\text{Cd}(\text{HL})\text{Cl}] \times \text{H}_2\text{O}$	4.0	87.5 ± 0.6	$(7.8 \pm 0.2) \times 10^5$

Аналізуючи табл. 2 можна відмітити, що координаційні сполуки досить стійкі, зокрема сполуки у мольному співвідношенні реагуючих речовин 1:1 на один порядок стійкіші за сполуки у яких співвідношення Me:L рівний 1:2.

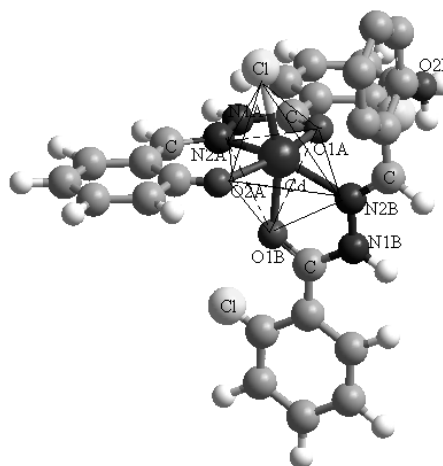
Змінюючи умови синтезу, нами одержано координаційні сполуки Кадмію(II)

молекулярного типу, різних за складом та типом координації ліганду. Будову координаційних сполук досліджено методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри синтезованих сполук та чистого некоординованого ліганду, одержано у області $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ містять складні лінії поглинання, значення деяких частот приведено у табл. 3.

Таблиця 3. Частоти деяких валентних коливань груп атомів у координаційних сполуках (КС) Кадмію(II) з саліцилальгідразоном 2-хлорбензової кислоти.

КС	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{Cd}-\text{O})$	$\nu(\text{Cd}-\text{N})$
H_2L	3406	3240,3060	1660	–	1620	–	–	–
I	3610,3404	3168	1636	–	1620,1600	1400,1388,1340	488	604
II	3600,3406	3160	1640	–	1624,1600	–	506	646
III	3604	3174	1636	–	1624,1604	–	492	650
IV	3604,3404	–	–	1244	1620,1604	–	500	604
V	3600	3176	1640	–	1620,1604	1398,1372,1330	508	616
VI	3600	3186	1640	–	1620,1604	–	464	600

У кислому середовищі (pH ~ 4-5) при співвідношенні реагентів $\text{Me:L} = 1:2$ і незначному їх нагріванні синтезовано координаційні сполуки I і II, у яких одну молекулу ліганду координовано трициклічно через атоми $\text{O}(\text{OH}\text{-групи})$, $\text{N}(\text{C}=\text{N})$ і $\text{O}(\text{C}=\text{O})$ [17], а іншу – бідентатно-циклічно через атом Оксигену депротонованої гідроксильної групи і азотметиновий атом Нітрогену. Будову вказаних сполук можна виразити наступним чином:

**Рис. 1.** Оптимізована структура координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})\text{Cl}] \times \text{H}_2\text{O}$.

У ІЧ-спектрах координаційних сполук I і II спостерігається зсув у довгохвильову область частот валентних коливань груп C=N на 20 cm^{-1} і C=O на 24 cm^{-1} (для I) і 20 cm^{-1} (для II), що вказує на координацію ліганду саме через ці атоми. Одне вакантне координаційне місце центрального атому займає молекула кислотного залишку (іони Cl^- чи NO_3^- відповідно). Доказом внутрішньої координації нітратогрупи є розчеплені лінії поглинання частот валентних коливань при $1400, 1388, 1340 \text{ cm}^{-1}$. Розгляд частот валентних коливань групи Cd-Cl не проводилось, оскільки вказані частоти лежать за межами досліджуваної нами області ІЧ-спектрів (менше 400 cm^{-1}). Низькочастотні лінії спектрів віднесено до коливань Cd-N ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) і Cd-O ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$).

У кислому середовищі (pH $\sim 4-5$) при співвідношенні реагентів Cd:L = 1:2 синтезовано координаційну сполуку III з тридентатно-циклічною координацією обох молекул лігандів центральним іоном металу у амідогідразонової формі через атоми Оксигену карбонільної (C=O) і депротонованої (OH) груп та азометиновий атом Нітрогену:

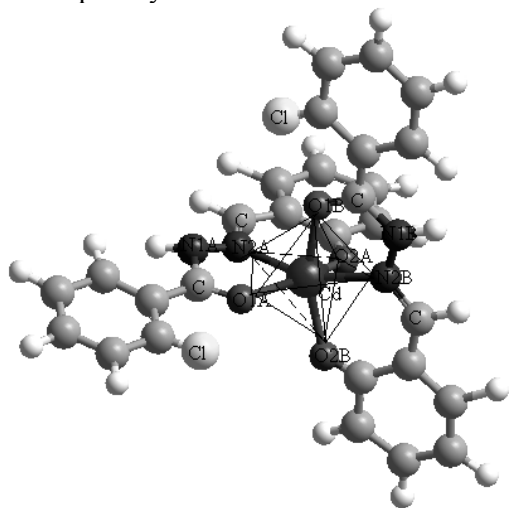


Рис. 2. Оптимізована структура координаційної сполуки $[\text{Cd}(\text{HL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Лінії поглинання валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ у ІЧ-спектрі сполуки III зазнає зсуву у довгохвильову область на 24 cm^{-1} (табл. 3.), що свідчить про координацію її до центрального атому [17]. У довгохвильовій області спектру наявні лінії поглинання валентних коливань зв'язків $\nu(\text{Cd}-\text{O})$ $\nu(\text{Cd}-$

N), які вказують на гетерокоординаційне оточення іону Cd^{2+} атомами O(OH-групи), N(C=N) і O(C=O).

У лужному середовищі при pH ~ 8 і співвідношенні Cd:L = 1:1 синтезовано координаційну сполуку IV. У ІЧ-спектрі даної сполуки відсутні характерні лінії поглинання валентних коливань зв'язків $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ і $\nu(\text{C}=\text{O})$, що вказує на їх депротонізацію в умовах синтезу і координацію до центрального іону Кадмію(II) у гідразон- α -оксиазонової формі. При цьому у спектрі з'являється лінія поглинання при 1244 cm^{-1} , яка обумовлена валентними коливаннями одинарного зв'язку C-O [17]. Лінія поглинання азометинового зв'язку при комплексоутворенні знижується близько 16 cm^{-1} , що підтверджує участь у координації азометинового атому Нітрогену. Коливанням зв'язку Cd-O_{ліганд} відповідає лінія поглинання при 500 cm^{-1} , а Cd-N – при 604 cm^{-1} . Таким чином, у координаційній сполуці IV реалізується наступний координаційний вузол:

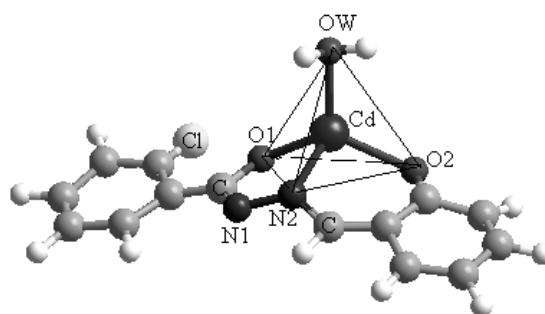


Рис. 3. Оптимізована структура координаційної сполуки $[\text{CdL}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

У кислому середовищі (pH $\sim 4-5$) при співвідношенні реагентів Me:L = 1:1 синтезовано координаційні сполуки V і VI з тридентатно-циклічною координацією ліганду центральним іоном металу у амідогідразонової формі через атоми Оксигену карбонільної (C=O) і депротонованої (OH) груп і азометиновий атом Нітрогену:

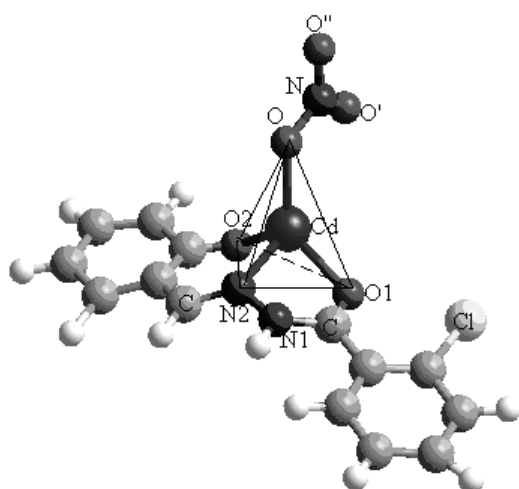


Рис. 4. Оптимізована структура координаційної сполуки $[Cd(HL)NO_3] \cdot H_2O$.

Імовірно, при комплексоутворенні у кислому середовищі, з'являється надлишок HNO_3 (відповідно HCl у II і VI), у результаті чого вакантне координаційне місце займають молекули кислотного залишку.

На зазначену координацію ліганду вказують і характеристичні лінії у ПМР спектрах синтезованих координаційних сполук та чистого СГ2-СІБК. ПМР спектри дозволяють визначити і охарактеризувати положення у молекулах атомів Гідрогену, їх кількість, природу і встановити структурні фрагменти гідрогенного скелету. Характеристика протонних сигналів координаційних сполук приведена у табл. 4.

Таблиця 4. Дані ПМР спектроскопії СГ2-СІБК та комплексів Cd^{2+} .

№	Координаційна сполука	δ , м.ч., J, Гц
H_2L	СГ2-СІБК	анти 12.154 м (1H,OH); син 12.088 м (1H,OH); анти 11.032 с (1H, NH); син 9.849 с (1H, NH); анти 8.498 с (1H, CH=); син 8.297 с (1H,CH=); 6.791 – 7.631 4м (8H, C_6H_4Cl , C_6H_4OH)
I	$[Cd(H_2L)(HL)NO_3] \cdot H_2O$	12.089 с (1H,OH); 9.968 с (2H, 2NH); 9.106 с (2H, 2CH=); 6.894 – 8.867 2м (16H, $2C_6H_4Cl$, $2C_6H_4OH$)
II	$[Cd(H_2L)(HL)Cl] \cdot H_2O$	12.086 с (1H,OH); 9.856 с (2H, 2NH); 9.108 с (2H, 2CH=); 6.987 – 8.912 2м (16H, $2C_6H_4Cl$, $2C_6H_4OH$)
III	$[Cd(HL)_2] \cdot H_2O$	9.871 с (2H, 2NH); 9.106 с (2H, 2CH=); 7.004 – 8.912 2м (16H, $2C_6H_4Cl$, $2C_6H_4OH$)
IV	$[CdL \cdot H_2O] \cdot H_2O$	8.351 с (1H, CH=); 6.861 – 8.456 2м (8H, C_6H_4Cl , C_6H_4OH)
V	$[Cd(HL)NO_3] \cdot H_2O$	10.002 с (1H, NH); 8.348 с (1H, CH=); 6.924 – 7.876 2м (8H, C_6H_4Cl , C_6H_4OH)
VI	$[Cd(HL)Cl] \cdot H_2O$	10.004с (1H, NH); 8.353 с (1H, CH=); 6.991 – 7.989 2м (8H, C_6H_4Cl , C_6H_4OH)

На відміну від спектру вільного ліганду, у спектрах координаційних сполук III, IV, V і VI відсутній синглет протонного сигналу OH-групи і спостерігається незначний зсув (на 0,1 – 0,2 м.д.) синглету NH-групи у більш сильне поле. У спектрах ПМР координаційної сполуки IV, синтезованої у слаболужному (pH=8) середовищі, внаслідок енолізації ліганду відсутні сигнали протону як OH-групи, так і NH-групи. Слід зауважити, що у всіх сполуках (крім IV) синглет CH-групи

присутній у спектрі при $\delta = 9.108$ м.д., що характерно для цис-ізомерної конфігурації ліганду.

Проведення квантово-хімічних розрахунків показало, що не залежно від таутомерної форми лігандів у складі координаційних сполук Кадмію переважає ковалентно-іонна складова координаційних зв'язків між центральним іоном та лігандом. У всіх випадках ефективний заряд іону Cd^{2+} близько +1.4 (табл. 5).

Таблиця 5. Результати квантово-хімічних розрахунків величин зарядів ядер Cd^{2+} з СГ2-СІБК.

Координаційні сполуки	Заряд ядер
$[Cd(H_2L_2)(HL_2)NO_3] \times H_2O$	Cd – +1.443; O1A – -0.134; N2A – +0.517; O2A – -0.424; O1B – -0.302; N2B – +0.069; O1 – -0.910.
$[Cd(H_2L_2)(HL_2)Cl] \times H_2O$	Cd – +1.402; O1A – -0.353; N2A – +0.344; O2A – -0.641; O1B – -0.299; N2B – +0.071; Cl – -0.706.
$[Cd(HL)_2] \times H_2O$	Cd – +1.325; O1A – -0.453; N2A – +0.586; O2A – -0.239; O1B – -0.298; N2B – +0.028; O2B – -0.217.
$[CdL_2 \times H_2O] \times H_2O$	Cd – +1.407; O1 – -0.641; N2 – +0.128; O2 – -0.677; OW – -0.373.
$[Cd(HL_2)NO_3] \times H_2O$	Cd – +1.458; O1 – -0.161; N2 – +0.392; O2 – -0.619; O(NO ₃) – -0.883.
$[Cd(HL_2)Cl] \times H_2O$	Cd – +1.404; O1 – -0.321; N2 – +0.617; O2 – -0.336; Cl – -0.708.

Врахування ентропії систем показало, що СГ2-СІБК координуються до іону Cd^{2+} як плоскі молекули із перпендикулярним розташуванням один відносно одного (або до

молекули кислотного залишку відповідно). Результати квантово-хімічних розрахунків представлено у табл. 6

Таблиця 6. Результати квантово-хімічних розрахунків параметрів координаційних сполук Cd^{2+} з СГ2-СІБК.

Координаційні сполуки	Параметри ґратки, Å			V, Å ³	S, кал/моль×К	P, Д
	a	b	c			
$[Cd(H_2L_2)(HL_2)NO_3] \times H_2O$	11.63	10.20	15.46	1833.96	281.30	6.48
$[Cd(H_2L_2)(HL_2)Cl] \times H_2O$	12.43	8.74	16.34	1775.15	266.09	4.80
$[Cd(HL)_2] \times H_2O$	14.20	7.85	16.25	1811.36	253.59	3.76
$[CdL_2 \times H_2O] \times H_2O$	5.38	5.31	13.61	388.81	150.28	3.39
$[Cd(HL_2)NO_3] \times H_2O$	10.81	3.73	11.93	481.03	179.71	8.13
$[Cd(HL_2)Cl] \times H_2O$	6.19	3.89	12.92	311.10	161.90	4.39

Із аналізу таблиці 6. можна зробити висновки, що синтезовані координаційні сполуки досить поляризовані. Значення дипольного моменту коливається у межах 3.39 – 8.13 Д.

Адекватність проведених розрахунків методом РМЗ перевірено на модельних системах подібного типу, а саме порівнянням міжатомних координаційних відстаней, для сполуки $[CuL^2dmbipy]$, параметри якої описано авторами [18].

Таблиця 7. Дані параметрів елементарної комірки та координаційних міжатомних відстаней у сполуці $[CuL^2dmbipy]$ [18].

	Дані [18]	РМЗ	
Параметри комірки	a = 25.67 b = 14.49 c = 15.64	a = 24.35 b = 7.53 c = 16.36	
Міжатомні відстані			
Cu(1) – N(1)	1.951	1.894	W = 3.1%
Cu(1) – S(1)	2.272	2.173	W = 4.4%
Cu(1) – N(4)	2.016	1.867	W = 7.2%
Cu(1) – O(1)	1.965	1.902	W = 3.3%
Cu(1) – N(5)	2.226	2.164	W = 2.8%

Зауважимо, що квантово-хімічні розрахунки відображають достовірну інформацію. Похибка розрахованих і реальних відстаней між атомами, що координуються до центрального атому не перевищує $\pm 7.2\%$, що є допустимою для порівняння квантово-хімічних розрахунків однотипних систем. Оскільки моделювання не включає міжмолекулярну взаємодію між координаційними сполуками, що характерно у реальних кристалах комплексів [19], то спостерігаються незначні відмінності у величинах параметрів елементарної комірки.

Висновки

Показано, що варіюючи умови проведення реакцій комплексоутворення саліцилальгідразон 2-хлорбензенової кислоти з іоном Cd^{2+} утворює координаційні сполуки як у амідогідразоновій формі (при $\text{pH}=4-5$), так і у гідразон- α -оксиазоновій депротонованій формі (при $\text{pH}=8-8.5$). Крім цього, визначуваний гідразон може вести себе як три-, так і бідентатний ліганд, виступаючи при цьому у ролі одно- чи двохосновної кислоти. Гетерокоординаційне оточення Кадмію(II) відбувається за рахунок атомів $\text{O}(\text{OH})$, $\text{N}(\text{C}=\text{N})$, $\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ліганду. Вакантне місце центрального атому доповнюють молекули води, чи кислотного залишку відповідно (тобто іони NO_3^- чи Cl^-) тим самим утворюючи октаедричну (координаційні сполуки I, II, III) чи тетраедричну (сполуки IV, V, VI) геометрію координаційного поліедру.

Література

1. Kalagouda B.G. A novel architecture of a heptadentate macroacyclic 2,6-bis[(3-methoxysalicylidene)hydrazine carbonyl]pyridine towards lanthanides: A synthetic and structural studies of dinuclear lanthanide(III) complexes / B.G.Kalagouda, V.S.Rashmi, S.V.Ramesh, S.P.Manjula, A.P.Siddappa // J. Incl. Phenom. And Macroc. Chem. – 2006. – P. 93-101.
2. Guancheng Xu. Synthesis and characterization of tetra- μ -phenolatotetrazinc(II) complex with 1-phenyl-3-methyl-4-(salicylidenehydrazone)-phenylethylene-pyrazolone-5 / Xu.Guancheng, L.Lang, Z.Li, L.Guangfei, J.Dianzeng, L.Jianping // Structur. chem. – 2005. – Vol. 16, No. 4. – P. 431-437.

3. Lang L. Synthesis and crystal structure of N-(1-phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolone-5)-N'-salicylidene hydrazine / L.Lang, J.Dianzeng, Q.Yongmin, J.Yali, Y.Kaibei // J. chem. crystallography. – 2002. – Vol. 32, No. 8. – P. 255-259.
4. Рыбачук Л.Н. Комплексообразование хлорида рутения(III) с салицилиденгидразоном фенилуксусной кислоты / Л.Н.Рыбачук, В.И.Пехньо, С.И.Орысык, С.В.Волков // Укр. хим. журн. – 2003. – т. 69, № 3. – С. 5-9.
5. Шматкова Н.В. Координационные соединения германия(IV) с салицилальгидразами бензойной кислоты и ее гидроксопроизводных / Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, А.В.Мазепа, В.В.Багрицкий // Укр. хим. журн. – 2001. – т. 67, № 6. – С. 65-67.
6. Мачхошвили Р.И. Координационные соединения металлов с формил- и ацетилгидразами ацетона / Р.И.Мачхошвили, С.А.Лобжанидзе, Г.В.Цинцадзе // Корд. химия. – 1994. – т. 20, № 1. – С. 60-63.
7. Шульгин В.Ф. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразами N-бензоиламинодикарбоновых кислот / В.Ф.Шульгин, Е.А.Замниус, А.Н.Гусев, О.В.Конник, Э.Б.Русанов, В.Я.Зуб, В.В.Минин // Журн. неорг. хим. – 2011. – т. 56, № 7. – С. 1678-1682.
8. Шульгин В.Ф. Трехъядерный комплекс меди(II) с салицилиденгидразоном тримезиновой кислоты: синтез, строение, магнитные свойства / В.Ф.Шульгин, О.В.Конник, Р.И.Гуртовой, А.С.Богомяков, В.Я.Зуб, В.В.Минин // Журн. неорг. хим. – 2011. – т. 56, № 4. – С. 644-649.
9. Сухарева О.Ю. Використання циклічних гідразонів в аналізі продуктів арчування / О.Ю.Сухарева, С.М.Сухарев // Наук. Вісник Ужгородського ун-ту. Серія: Хімія. – 2002. – Вип.8. – С. 17-19.
10. Зеленин К.Н. Физиологически активные комплексы гидразонов / К.Н.Зеленин // СОЖ. Серія: Химия. – 1996. – №12. – С. 41-46.
11. Kolotova N.V. Substituted amides and hydrazides of 1,4-dicarboxylic acid. Part 7.¹ synthesis and pharmacological activity of some maleic, succinic, and phthalic acid acylhydrazides / N.V.Kolotova, E.N.Koz'minykh, V.E.Kolla, B.Ya.Syropyatov, E.V.Voronina, V.O. Koz'minykh // Pharm. Chem. J. – 1999. – V. 33, No. 5. – P. 22-28.
12. Сливка М. В., Лесков С.В., Кушнір Л.М., Хрипак С.М. Синтез та реакційна здатність саліциліденгідразонів / М.В. Сливка., С.В. Лесков, Л.М. Кушнір, С.М. Хрипак // Наук. Вісник Ужгородського ун-ту. Серія: Хімія. – 2003. – Вип. 10. – С. 67-70.

13. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г.Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
14. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А.Климова. – М.: Химия, 1975.
15. Методы количественного органического элементного микроанализа / Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М., Резл В. – М.: Химия, 1987. – 296 с.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
17. Накамото Кадзуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
18. Seena E.B. Spectral and structural studies of mono- and binuclear copper(II) complexes of salicylaldehyde N(4)-substituted thiosemicarbazones / E.B.Seena, Maliyeckar R. Prathapachandra Kurup // Polyhedron. – 2007. – V. 26. – P. 829-836.
19. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 240 с.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUNDS OF Cd(II) WITH SALICILALHYDRAZONE OF 2-CHLOROBENZEN ACID

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

Coordination compounds of Cadmium(II) with salicilalhydrazone of 2-Chlorobenzen acid have been synthesized from water-ethanol or ethanol solutions. The composition and structure were studied by the methods of element analysis, NMR and IR-spectroscopy. It was observed that Cadmium salicilalhydrazone of 2-Chlorobenzen acid is crystallizing in amidohydrazone form at pH=4-5 and in deprotonated hydrazone- α -oxiazone form at pH=8-8.5.