

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО**

На правах рукопису

ЧУНДАК СТЕПАН ЮРІЙОВИЧ

**КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ 3d-МЕТАЛІВ З
ПОЛІДЕНТАТНИМИ ПОХІДНИМИ ПДРАЗИНУ**

Спеціальність 02.00.01-неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеню
доктора хімічних наук

Київ-1996

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00760027 (M)

Лб. 35. 685

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

ЧУНДАК СТЕПАН ЮРІЙОВИЧ

**КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ 3d-МЕТАЛІВ З
ПОЛІДЕНТАТНИМИ ПОХІДНИМИ ПІДРАЗИНУ**

Спеціальність 02.00.01-неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеню
доктора хімічних наук

Київ-1996

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Ужгородського держуніверситету (Україна) та Інституті хімії Ново-Садського університету (СР Югославія).

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор В.М. Леовац (Ново-Садський університет)

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук, професор Є. А. Мазуренко

доктор хімічних наук, професор В.В. Сухан

доктор хімічних наук, професор О.П. Філіпов

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ:

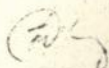
Фізико-хімічний Інститут ім. О.В. Богатського НАН України

Захист відбудеться "31" жовтня 1996 року о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.87.01 при Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної Академії наук України за адресою: 252680, Київ-142, проспект акад. Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий "17" вересня 1996 року.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук



Т. С. Глушак

Загальна характеристика роботи

Актуальність проблеми. Органічні поліфункціональні похідні гідразину вже довгий час визивають незмінний та підвищений інтерес вчених та спеціалістів різних областей науки та промисловості. Особливе місце серед цих сполук займають полідентатні органічні похідні гідразину, які поряд з електронодонорними атомами азоту містять інші електронодонорні атоми та функціональні групи. Таким сполукам притаманна велика різноманітність синтетичних, комплексоутворюючих, кислотно-основних, окисно-відновних, біологічноактивних властивостей, що обумовлює актуальність їх інтенсивного вивчення і сприяє широкому використанню. Наприклад, гідразиди та гідрозони карбонових кислот використовують при лікуванні туберкульозу, хвороб серця, органів дихання, кровоносної системи, променевої хвороби, в аналітичній хімії - як реагенти для об'ємного, вагового, спектрофотометричного, люмінесцентного визначення металів, в координаційній хімії - як ефективні хелатоутворюючі реагенти. Було помічено, що біологічна активність гідразидів та гідрозонів карбонових кислот посилюється в присутності іонів міді(II), кобальту(II), заліза(II) та ін. В ряді робіт відмічається, що причиною цього явища є здатність вказаних металів давати координаційні сполуки з гідразидами та гідрозонами, внаслідок чого знижується полярність вказаних органічних похідних гідразину, що полегшує їх пасивний транспорт через клітини мембрани.

Подальше дослідження сполук цього класу являється перспективним з точки зору вивчення їх комплексоутворюючих властивостей, встановлення факторів, які впливають на механізм реакції комплексоутворення, склад та будову синтезованих координаційних сполук, а також їх фізико-хімічні властивості. Це дасть нові експериментальні дані, які допоможуть встановити вплив природи ліганду, центрального іона, аніона кислотного залишку вихідної солі металу, умов синтезу на склад, будову та фізико-хімічні властивості комплексів металів з органічними похідними гідразину різної дентатності.

Мета роботи полягає у встановленні загальних закономірностей, які мають місце в процесі комплексоутворення полідентатних органічних похідних гідразину з 3d-металами, а також факторів, які впливають на склад, молекулярну будову, кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості комплексів даного класу лігандів.

Для досягнення мети необхідно було розв'язати такі завдання.

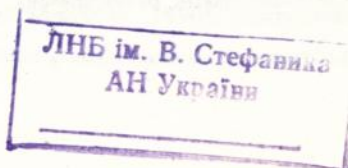
1. Розробити методи синтезу більше 150 нових комплексних сполук 3d-металів з полідентатними органічними похідними гідразину.
2. Встановити склад комплексів, спосіб координації лігандів, ступінь окислення центрального іону в комплексах.
3. Дослідити вплив різних факторів на тип комплексів, які утворюються, можливість взаємних переходів різних типів координаційних сполук, та таутомерну форму ліганду, що координується центральним іоном.
4. Вивчити особливості молекулярної та кристалічної будови синтезованих координаційних сполук, їх фізико-хімічні і термохімічні властивості та визначити можливі області їх практичного використання.

Дисертаційна робота виконувалась згідно плану АН УРСР (Постанова Президії АН № 210 від 21.05. 1986 р.), Постанови Ради Міністрів СРСР № 1022 від 4.09. 1987 р., Договору про науково-технічну співдружність між Ужгородським державним університетом та Ново-Садським університетом (СР Югославія).

Наукова новизна роботи. В результаті проведених нами досліджень по тематиці дисертації:

- вперше з єдиних позицій вивчено комплексоутворюючі властивості полідентатних органічних похідних гідразину з іонами 3d-металів:
 - a) бідентатних (гідразиди нафтоїних, аліфатичних, гетероциклічних кислот, 1-нафтоїлгідразоном ацетону);
 - b) тридентатних (саліциліденгідразонів нафтоїних, аліфатичних, бензойних кислот, 1-нафтоїлгідразонів ацетилацетону та бензоїлацетону, s-метилізо-тіосемикарбазону піровиноградної кислоти);
 - c) тетрадентатного біс (4-метоксibenzoїлгідразону) диацетилу;
- розроблено методики синтезу більше 150 нових координаційних сполук іонів Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Fe(III) та ін. з вище вказаними лігандами;
- встановлено склад, будову та деякі фізико-хімічні властивості, а також спіновий стан та ступінь окислення центрального іону в синтезованих комплексах;
- досліджено термохімічні властивості та запропоновано механізми термічного розкладу комплексів 3d-металів з досліджуваними лігандами;
- встановлено тип таутомерної форми ліганду, яка бере участь в утворенні комплексу та показана можливість переходу ліганду із однієї таутомерної форми в іншу в процесі комплексоутворення;
- доказано вплив природи центрального іону, кислотного залишку вихідної солі металу на склад та будову комплексів 3d-металів з досліджуваними полідентатними органічними похідними гідразину;
- вперше встановлено утворення та можливість використання іонних асоціатів тризарядних металів з саліциліденгідразонами карбонових кислот, гідразонами β -дикетонів та основними барвниками в якості ефективних аналітичних форм для екстракційно-фотометричного визначення металів.

Практична цінність роботи полягає в тому, що в ній:



- показана можливість використання полідентатних органічних похідних гідразину як ефективних хелатоутворюючих реагентів для широкого кола іонів металів;
- встановлена можливість використання гідразонів для стабілізації в водно-органічних розчинах кобальтових комплексів в вищих ступенях окислення;
- знайдено, що комплекси міді(II), нікелю(II) та кобальту(II) з гідразидом 1-нафтоїної кислоти проявляють значну фунгіцидну дію на ріст міцелія чистих культур грибків, а комплекси кобальту(II) та нікелю(II) з саліциліденгідразоном капронової кислоти - антибактеріальні;
- показана можливість використання саліциліденгідразонів карбонових кислот та гідразонів β -дикетонів в якості електровід'ємних лігандів для екстракційно-фотометричного визначення іонів тризарядних металів у вигляді іонних асоціатів з катіонними барвниками;
- досліджені основні хіміко-аналітичні характеристики іонних асоціатів Al(III), Fe(III), In(III), Ga(III), Co(III) з досліджуваними саліциліденгідразонами і гідразонами β -дикетонів та основними ціаніновими барвниками;
- розроблені і апробовані методики екстракційно-фотометричного визначення Al(III), Fe(III), Co(III) та ін. в природніх об'єктах і сплавах, які базуються на основі результатів досліджених іонних асоціатів.

Крім цього, одержані нами результати можуть бути використані спеціалістами при дослідженні координаційних сполук з новими органічними похідними гідразину, а також при читанні спецкурсів "Комплексні сполуки в аналітичній хімії" та "Екстракція в аналітичній хімії".

Основні положення, які виносяться на захист.

1. Полідентатні органічні похідні гідразину - гідразиди та гідразони - ефективні комплексоутворюючі реагенти, які з іонами Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Co(III), та іншими утворюють комплекси як різного складу (моно-, біс-, тріслігандні), так і різної зарядності (катіонні, нейтральні, аніонні) та будови (тетраедричні, плоско-квадратні, октаедричні).

2. Вплив природи органічного похідного гідразину, центрального іона, кислотного залишку вихідної солі металу, умов синтезу комплексів на склад та будову комплексів металів (в першу чергу 3d) з досліджуваними гідразидами та гідразонами.
3. Можливість реалізації різних таутомерних форм досліджуваних лігандів в процесі проведення реакцій комплексоутворення з іонами металів.
4. Механізми термічного розкладу комплексів Ni(II), Co(III), Cu(II), Fe(III) з гідразидами нафтоїних, аліфатичних і гетероциклічних кислот та гідразонами α -, β -дикетонів.
5. Дослідження будови комплексних сполук металів з полідентатними органічними похідними гідразину на основі даних ІЧ-, електронної спектроскопії, магнетохімії, термогравіметрії та повного рентгено-структурного аналізу.
6. Нові можливості використання саліциліденгідразонів карбонових кислот та гідразонів β -дикетонів для екстракційно-фотометричного визначення іонів тризарядних металів у вигляді іонних асоціатів з катіонними ціаніновими бараниками.
7. Методики кількісного екстракційно-фотометричного визначення деяких тризарядних металів у природних та промислових об'єктах на основі запропонованих аналітичних форм з використанням саліциліденгідразонів, гідразонів β -дикетонів та ціанінових барвників.

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на ІХ Югославському симпозиумі з електрохімії (Дубровник, 1985), XXIV Міжнародній конференції з координаційної хімії (Афіни, 1986), X Республіканській конференції з неорганічної хімії (Сімферополь, 1985), II Республіканській конференції з аналітичної хімії (Ужгород, 1985), VIII Всесоюзній конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 1987), XXXI і XXXII конференції хіміків Сербії (Белград, 1989 і 1990), X Всесоюзній нараді по використанню математичних методів в хімії (Кишинів, 1990), Міждержавній конференції по хімії радіонуклідів та металіонів у навколишньому середовищі

(Мінськ, 1992), II і III Конференції Сербського кристалографічного товариства (Белград, 1993 і Нові Сад 1994), на підсумкових наукових конференціях Ужгородського університету (Ужгород 1985 - 1995 рр.) та інших.

Публікації. Дисертація написана на основі матеріалів 22 статей, які опубліковані у вітчизняних (Хімія і технологія води), радянських (Журнал неорганической химии, журнал "Координационная химия"), зарубіжних (Polyhedron, Transition Metal Chemistry, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Monatshefte für Chemie, Journal of Thermal Analysis, Acta Crystallografika, Thermochemica Acta) журналах та 23 тез доповідей наукових конференцій різного рівня.

Вклад автора дисертації в публікації, в яких викладені матеріали роботи, заключається в формулюванні наукового напрямку, постановці та виконанні хімічного експерименту, аналізі і теоретичному трактуванні отриманих експериментальних результатів.

Дані рентгеноструктурного аналізу, які використані в роботі, отримані в лабораторії Інституту фізики Ново-Садського університету сумісно з проф. В. Діяковичем та проф. В. Леовацом, електронні спектри та дериватограми комплексів - спільно з доц. Д. Обадович, магнетохімічні дослідження проведені разом з проф. М. В. Гербелеу (Інститут хімії АН Молдови) та проф. В. Леовацом (Інститут хімії Ново-Садського університету).

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, 8 розділів, висновків, списку цитованої літератури із 245 найменувань робіт вітчизняних та зарубіжних авторів, містить 313 сторінок друкованого тексту, 85 малюнків, 72 таблиці.

Основний зміст роботи

Основні результати роботи отримані при дослідженні комплексоутворюючих властивостей повідентатних органічних похідних гідазину - гідазидів нафтоїних, аліфатичних, гетероциклічних кислот та

деяких їх гідразонів, які являються похідними монокетонів, альдегідів, α - β -дикетонів та s-метил-ізотіосемикарбазону пірвіноградної кислоти. Хімічні формули, назви та скорочені позначення досліджуваних лігандів приведені в таблиці 1.

Табл.1. Хімічні формули, назви та скорочені позначення досліджуваних в дисертації органічних похідних гідразину

№ п/п	Формула сполуки	Назва сполуки	Скорочене позначення
1.		Гідразид 1-нафтоїної кислоти	Hnah
2.		Гідразид 1-нафтілоцтової кислоти	Hnach
3.		Гідразид 3-окси-2-нафтоїної кислоти	Hnoh
4.		Гідразид фенолоцтової кислоти	Hpah
5.		Гідразид капронової кислоти	Hkrah
6.		Гідразид капринової кислоти	Hkah
7.		Гідразид 3-хлорбенз-тіофен-2-карбонової кислоти	Hbtah
8.		Гідразид s-(4-Феніл-5-бензил-1,2,4-триазолін)-оцтової кислоти	Hsfah
9.		1-нафтоїлгідрозон ацетону	Hnahac
10.		саліциліденгідрозон 1-нафтоїної кислоти	H ₂ snah

№ п/п	Формула сполуки	Назва сполуки	Скорочене позначення
11.		саліциліденгідрозон 1- нафтілоцтової кислоти	H ₂ snach
12.		саліциліденгідрозон фенілоцтової кислоти	H ₂ srah
13.		саліциліденгідрозон оцтової кислоти	H ₂ sach
14.		саліциліденгідрозон масляної кислоти	H ₂ smah
15.		саліциліденгідрозон капронової кислоти	H ₂ scrah
16.		саліциліденгідрозон бензойної кислоти	H ₂ sbah
17.		саліциліденгідрозон п-нітро- бензойної кислоти	H ₂ snbah
18.		1-нафтоїлгідрозон бензоїлацетону	H ₂ nahbac
19.		1-нафтоїлгідрозон ацетилацетону	H ₂ nahacac
20.		біс-(4- метоксибензоїл- гідрозон) діацетилу	H ₂ dacank
21.		s-метилізо- тіосемикарбазон пірвіноградної кислоти	H ₂ tsap

Досліджувані нами органічні похідні гідразину в силу відмінності їх будови та наявності в складі різного числа донорно-активних атомів, здатні в реакціях комплексоутворення проявляти як різні кислотно-основні властивості, так і

різну дентатність, що в поєднанні з варіацією умов синтезу дало можливість одержати комплекси різного складу, зарядності та будови.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету дослідження, показано новизну та практичну цінність роботи, приведені основні положення, які виносяться на захист.

Розділ 1 дисертації присвячений дослідженню комплексоутворюючих властивостей гідразидів, що являються представниками нафтоїних, аліфатичних та гетероциклічних кислот з деякими 3d-металами (Ni(II), Co(II), Cu(II)), які вибрані як модельні. Нами показано, що досліджувані гідразиди 1-нафтоїної, 1-нафтілоцтової, 3-окси-2-нафтоїної, капронової, капрінової, фенілоцтової, 3-хлорбензтіофен-2-карбонової, s-(4-феніл-5-бензил-1,2,4-триазолін)-оцтової кислот з іонами 3d-металів здатні утворювати тріс- та біслігандні комплекси, в яких досліджувані гідразиди виступають в ролі бідентатних лігандів, координуючись до центральних іонів Ni(II), Co(II) і Cu(II) за рахунок кисню карбонільної C=O групи та азоту NH₂-групи. Доказом цього є зміщення частот валентних коливань смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{NH}_2)$ в ІЧ-спектрах комплексів металів при порівнянні їх з ІЧ-спектрами некоординованих гідразидів. Типовим прикладом цього можуть бути ІЧ-спектри комплексів Ni(II), Co(II) та Cu(II) з гідразидом 3-хлорбенз-тіофен-2-карбонової кислоти, частота валентних коливань окремих груп яких представлені в таблиці 2.

Всі тріслігандні комплекси кобальту(II) та нікелю(II) мають октаедричну будову, а іони кислотних залишків в координації участі не приймають. В ІЧ-спектрах цих комплексів аніони NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- проявляються в виді широких інтенсивних нерозщеплених смуг при $\sim 1380, 1100 \text{ см}^{-1}$, що згідно літературних даних підтверджує їх іоногенний характер. На зовнішньосферне положення ацидогруп в тріслігандних комплексах металів з гідразидами вказують і дані молярної електропровідності комплексів, які мають значення λ_m близькі для електролітів типу MX_2 . Октаедричну конфігурацію тріслігандних комплексів підтверджують також електронні спектри поглинання та відбивання. Поскільки

Табл.2 Частоти (см^{-1}) валентних коливань деяких груп атомів в ІЧ-спектрах комплексів 3d-металів із гідрозидами 3-хлорбензтіофен-2-карбонової кислоти

Комплекс	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Анион})$
H(Hbtah)	-	3440*, 3340*	1670*	-
		3340, 3300	1670	
$[\text{Co}(\text{Hbtah})_2\text{Cl}_2]$	-	3280, 3100	1650	-
$[\text{Co}(\text{Hbtah})_2(\text{NCS})_2]\text{H}_2\text{O}$	3480	3300, 3240	1640	2100
$[\text{Co}(\text{Hbtah})_2 2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$	3400	3280, 3200	1650	1140
$[\text{Co}(\text{Hbtah})_2(\text{NO}_3)_2]$	-	3280, 3200	1650	1415, 1390, 1355
$[\text{Co}(\text{Hbtah})_3](\text{NO}_3)_2$	-	3360, 3280	1648	1395
$[\text{Co}(\text{Hbtah})_3](\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	3460	3300, 3200	1648	1100
$[\text{Ni}(\text{Hbtah})_2 2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$	3400	3280, 3220	1640	1120
$[\text{Ni}(\text{Hbtah})_2(\text{NCS})_2]$	-	3300, 3200	1640	2110
$[\text{Ni}(\text{Hbtah})_2(\text{NO}_3)_2]$	-	3280, 3200	1650	1412, 1390
$[\text{Ni}(\text{Hbtah})_3](\text{NO}_3)_2$	-	3280, 3190	1645	1390
$[\text{Ni}(\text{Hbtah})_3]\text{Cl}_2 \text{H}_2\text{O}$	3400	3260, 3160	1650	-
$[\text{Ni}(\text{Hbtah})_3](\text{ClO}_4)_2 \text{H}_2\text{O}$	3500	3280, 3220	1640?	1100
$[\text{Cu}(\text{Hbtah})_2(\text{NO}_3)_2]$	-	3290, 3200	1650	1400, 1380
$[\text{Cu}(\text{Hbtah})_2 2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$	3440	3280, 3190	1655	~1100
$[\text{Cu}(\text{Hbtah})_2\text{ClO}_4 \text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$	3500	3280, 3230	1640	1090

октаедрична конфігурація оточення центрального іона в трислігандних комплексах нікелю(II) і кобальту(II) з гідрозидами вище названих кислот досягаються за рахунок атомів азоту та кисню із NH_2 та $\text{C}=\text{O}$ груп гідрозидів, то

наявність в зовнішній координаційній сфері цих комплексів кислотних залишків та молекул води практично не впливає на значення параметра розщеплення $10 Dq$

Якщо октаедрична будова тріслігандних комплексів нікелю(II) і кобальту(II) з гідрازیдами карбонових кислот, досліджуваних нами, не викликає сумнівів, то в біслігандних комплексах кобальту(II), нікелю(II) та міді(II) будова координаційного поліедру в значній мірі залежить від поведінки кислотних залишків, які входять до складу солей металів, з яких ведеться синтез комплексів та молекул води, які можуть входити до складу виділених із розчину координаційних сполук. У випадку їх координації до центрального іону досягається октаедрична конфігурація комплексів металів, при умові, що і в біслігандних комплексах гідразиди кислот залишаються бідентатними.

Аналіз ІЧ-спектрів комплексів складу $M(HL)_2X_2 \cdot nH_2O$, де: $M=Ni(II), Co(II), Cu(II)$; HL - досліджуваний гідразид карбонової кислоти; $X=Cl^-$, NCS^- , $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, NO_3^- та ін. показав (табл. 2), що як і у випадку тріслігандних комплексів частоти валентних коливань смуг груп $C=O$ та NH_2 в комплексах теж зміщені в область нижчих частот, порівняно з аналогічними частотами у некоординованому гідразиді. Це підтверджує їх участь в координації і вказує на бідентатність досліджуваних лігандів. У випадку роданідних комплексів кобальту та нікелю з гідрازیдами карбонових кислот ІЧ-спектри підтверджують участь NCS^- - груп в координації до іонів металу, поскільки в них спостерігається наявність інтенсивної смуги з максимумом в області 2100 см^{-1} , що за даними багатьох авторів вказує на координацію NCS^- - іона через атом азоту, а отже і октаедричну будову координаційного поліедра.

У випадку сульфатних, нітратних та хлоридних біслігандних комплексів нікелю(II), кобальту(II) та міді(II) октаедрична будова оточення центрального іону досягається по різному, що можна проілюструвати на прикладі сульфатних комплексів цих металів з гідразидом 1-нафтілоцтової кислоти ($Hnach$). Так, в комплексі $Ni(Hnach)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ сульфат-іон участі в комплексоутворенні не приймає, а комплекс має октаедричну будову за

рахунок координації двох молекул води. Аналіз ІЧ-спектру та дериватограми цієї сполуки показав, що смуга, яка відповідає $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ в спектрі не розщеплена (1140 cm^{-1}), а відрив молекул води від комплексу при нагріванні проходить при різних температурах: перші дві відщеплюються при 95°C , а другі дві - при температурі вище 140°C , що вказує на їх різну природу. Тому біслігандний сульфатний комплекс нікелю з Hnach має будову $[\text{Ni}(\text{Hnach})_2\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В сульфатному комплексі кобальту(II) складу $\text{Co}(\text{Hnach})_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смуга валентних коливань SO_4^{2-} в ІЧ-спектрі розщеплена на кілька компонент, що підтверджує її участь в координації в якості бідентатного ліганду. Це підтверджують і дані термогравиметрії, оскільки 5 молекул H_2O відщеплюються від комплексу при нагріванні при низьких температурах (в межах $90\text{-}120^\circ \text{C}$). Згаданому комплексу можна приписати будову $[\text{Co}(\text{Hnach})_2\text{SO}_4]5\text{H}_2\text{O}$. В комплексі $\text{Cu}(\text{Hnach})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відщеплення молекули води спостерігається при температурі 220°C , що характерно для H_2O при її координації. В той же час смуга $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ в ІЧ-спектрі практично не розщеплюється, що вказує на її монодентатний характер. Таким чином, внутрішня координаційна сфера мідного сульфатного комплексу з Hnach матиме форму виродженого октаедра, що знаходить своє пояснення виходячи з ефекту Яна-Теллера, який у комплексах міді(II) проявляється найяскравіше.

Як і тріслігандні, біслігандні комплекси кобальту(II) та нікелю(II) містять в електронних спектрах переходи ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, що характерні для октаедричних комплексів кобальту(II), та переходи ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, які властиві для комплексів нікелю(II) октаедричної конфігурації.

Термічний розклад комплексів 3d-металів з гідратидами карбонових кислот, як тріс-, так і біслігандних, протікає по єдиному механізму, за винятком фази, яка зв'язана з особливостями прояву кислотного залишку. На початковій стадії розкладу при невисоких температурах спостерігається ендотермічне відщеплення молекул води та певних органічних фрагментів, що зв'язано з розкладом молекул лігандів. В кінцевій фазі розкладу ($t = 400\text{-}650^\circ \text{C}$)

виділяється велика кількість тепла (процес екзотермічний), що зв'язано з окисненням залишків органічної частини гідразидів, оскільки дериватографічні дослідження проводились на повітрі. Кінцевим продуктом термічної декомпозиції комплексів є оксиди нікелю(II), кобальту(II) і міді(II).

Магнетохімічні дослідження комплексів з досліджуваними гідразидами показали, що вони являються високоспіновими, з магнітними моментами, характерними для d7, d8, d9- систем, що характеризує досліджувані гідразиди нафтоїних, аліфатичних та гетероциклічних кислот як ліганди слабого поля.

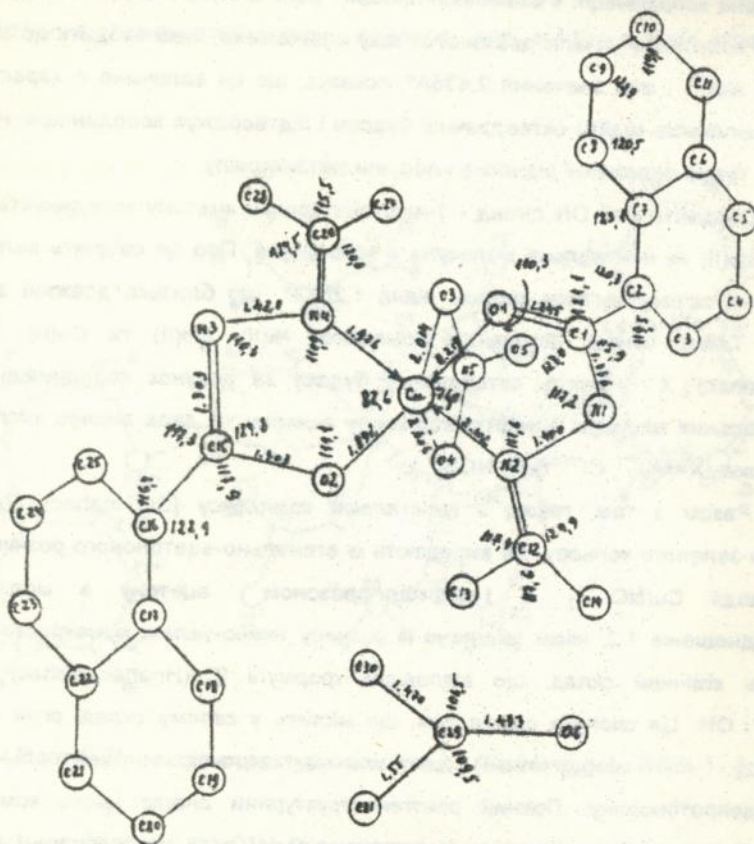
В розділі 2 проведено детальний розбір дослідження реакцій комплексоутворення Ni(II), Co(II) і Cu(II) з 1-нафтоїлгідразоном ацетону - реагентом, який є продуктом конденсації гідразиду 1-нафтоїної кислоти з ацетоном. Названий гідразон містить електронодонорні атоми кисню та азоту відповідно в карбонільній та азометиновій групі і тому може виступати в ролі бідентатного ліганду, утворюючи з іонами Ni(II) та Co(II) біс- та тріслігандні, а з іонами Cu(II) - біс- та монолігандні комплекси. В ІЧ-спектрах комплексів 3d-металів з 1-нафтоїлгідразоном ацетону частоти смуг валентних коливань груп $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{C}=\text{N})$ понижені на 20-30 cm^{-1} та 10-15 cm^{-1} , відповідно з частотами валентних коливань цих же груп у некоординованому гідразоні, що свідчить про їх участь в комплексоутворенні. Як тріс, так і біслігандні комплекси нікелю(II) та кобальту(II) мають октаедричну будову. Різний склад цих комплексів (біс- та тріслігандні) передбачає різну поведінку аніонів кислот - вони можуть координуватись до центрального іона металу, або ж не входить в координаційну сферу. У біслігандних комплексах нікелю(II) та кобальту(II) аніони кислотних залишків Cl^- , NCS^- , Br^- , NO_3^- та інші координуються центральним іоном металу, про що свідчать величини молярної електропровідності розчинів цих комплексів, магнітної сприйнятливості. ІЧ-спектри та спектри дифузного відбивання. Підтверджує октаедричну будову біслігандних комплексів нікелю(II) та кобальту(II) і повний рентгеноструктурний аналіз аналогічних біслігандних комплексів міді(II) з 1-нафтоїлгідразоном ацетону, зокрема нітратного комплексу складу $[\text{Cu}(\text{HnHac})_2(\text{NO}_3)_2]$.

величинам, що характерні для комплексів 3d-металів з органічними лігандами, які містять кисень та азот, і вказують на утворення стійкого координаційного зв'язку з атомами кисню та азоту органічного похідного гідразину. Вказані величини довжин зв'язків характерні для октаедричного або псевдооктаедричного оточення центрального іону міді. Звідси випливає, що для досягнення октаедричної конфігурації внутрішньої сфери комплексу необхідна координація в аксіальній площині двох аніонів NO_3^- , які входять до складу комплексу. Аналіз довжини зв'язку мідь-кисень, який входить до складу аніона NO_3^- і має значення $2,436\text{\AA}$, показує, що ця величина є характерна для комплексів міді(II) октаедричної будови і підтверджує координацію нітрат-іонів в транс-положенні відносно площини металоциклу.

Дводентатний ON ліганд - 1-нафтоїлгідрозон ацетону координується до іону міді(II) як нейтральна молекула в кето-формі. Про це свідчить величина довжини зв'язку вуглець-кисень, рівна $1,254\text{\AA}$, що близька довжині зв'язку $\text{C}=\text{O}$. Таким чином, біслігандні комплекси Ni(II) , Co(II) та Cu(II) складу $[\text{M}(\text{Hnaac})_2 \text{X}_2]$ мають октаедричну будову за рахунок координації двох нейтральних молекул 1-нафтоїлгідрозону ацетону та двох аніонів кислотних залишків ($\text{X}=\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$).

Разом з тим, поряд з кристалами комплексу $[\text{Cu}(\text{Hnaac})_2(\text{NO}_3)_2]$ світло-зеленого кольору, які випадають із етанольно-ацетонового розчину при взаємодії $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з 1-нафтоїлгідрозоном ацетону в молярному співвідношенні 1:2, нами виділено із розчину темно-зелені монокристали, які мають хімічний склад, що відповідає формулі $[\text{Cu}(\text{Hnaac})(\text{naac})\text{NO}_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ця сполука цікава тим, що містить у своєму складі різні форми ліганду, які координовані центральним атомом - нейтральну та монодепротоновану. Повний рентгеноструктурний аналіз цього комплексу (мал.2) показує, що як величини довжин зв'язків $\text{Cu}-\text{O}$ та $\text{Cu}-\text{N}$, так і зв'язків вуглець-кисень, вуглець-азот в молекулах координованого ліганду мають різні значення. Так, в металоциклі, до складу якого входять атоми $\text{O}1, \text{C}1, \text{N}1, \text{N}2$ 1-нафтоїлгідрозону ацетону, довжина зв'язку $\text{C}1-\text{O}1$ ($1,245\text{\AA}$) близька до

подвійного C=O, а N2-C12 (1,281Å) - відповідає подвійному C=N зв'язку. Такі значення довжин зв'язків характерні для кето-форми гідразону. В металоциклі, який включає в себе атоми O2, C15, N3, N4, C26 1-нафтоїлгідразону (мал. 2) довжина зв'язку C15-O2 (1,303Å) значно відрізняється від зв'язку C1-O1 (1,245Å), і близька до одинарного C-O зв'язку, в той час як зв'язок C15-N3

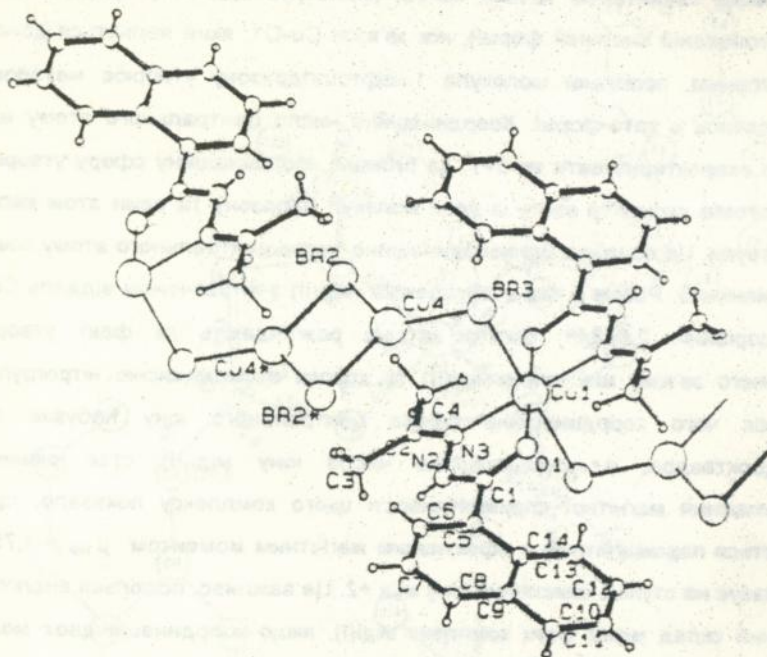


Мал. 2. Структура комплексу $[Cu(Hnphac)(naphac)NO_3] \cdot C_2H_5OH$

має значення $1,303\text{\AA}$, що близьке до подвійного $C=N$ зв'язку. Такі величини довжин зв'язків у молекулах координованого ліганду вказують на те, що молекула 1-нафтоїлгідрозону в цих металоциклах координована в різних формах - нейтральній (кетонній) та монодепротонованій (снольній). Підтвердженням сказаному служать і дані довжин зв'язків між центральним атомом та атомами кисню в молекулі гідрозону. Довжина зв'язку $Cu-O1$ ($2,219\text{\AA}$) більша за довжину зв'язку $Cu-O2$ ($1,892\text{\AA}$), що пояснюється більш іоногенним характером зв'язку $Cu-O2$, (молекула гідрозону координована в депротонованій снольній формі), ніж зв'язок $Cu-O1$, який являється донорно-акцепторним, поскільки молекула 1-нафтоїлгідрозону утворює металоцикл, знаходячись в кето-формі. Координаційне число центрального атому міді(II) можна охарактеризувати як $5+1$, де ближню координаційну сферу утворюють пари атомів кисню та азоту із двох молекул гідрозону та один атом кисню із NO_2 -групи. Це означає, що координаційне число центрального атому повинне бути рівним 5. Разом з тим в комплексах міді(II) з нітрат-іоном віддаль $Cu-O4$, яка дорівнює $2,606\text{\AA}$, багато авторів розглядають як факт утворення дативного зв'язку між іоном міді(II) та другим атомом кисню нітрогрупи, за рахунок чого координаційна сфера центрального іону набуває форм псевдооктаедра, а координаційне число іону міді(II) стає рівним 6. Вимірювання магнітної сприйнятливості цього комплексу показало, що він являється парамагнітним з ефективним магнітним моментом $\mu_{\text{ЕФ}} = 1,75$ МБ, що вказує на ступінь окислення іону міді $+2$. Це важливо, поскільки аналогічний хімічний склад може мати комплекс міді(I), якщо координація двох молекул ліганду пройде в кето-формі.

Дуже цікавою є будова сполуки міді з 1-нафтоїлгідрозоном ацетону, що отримується при взаємодії $CuBr_2$ з $Hn\alpha\alpha c$ в молекулярному відношенні $M:HL=1:1$ і яка представляє собою продукт складу $Cu(Hn\alpha\alpha c)_2 \cdot 2CuBr_2$. За даними повного рентгеноструктурного аналізу сполука кристалізується в триклінній просторовій групі $P\bar{1}$. Елементарна комірка містить дві формульні одиниці, тобто $z = 2$. В структурі цієї сполуки іони міді мають різну природу і

різний ступінь окислення (мал. 3). Іон міді Cu1 координований двома нейтральними бідентатними молекулами 1-нафтоїлгідрозону ацетону, що знаходиться в кетоформі. Координовані молекули ліганду знаходяться в екваторіальній площині, а координаційне число іона Cu1 за рахунок цього стає рівним 4. Однак центральний іон Cu1 має псевдооктаедричне оточення за рахунок координації двох бромід-іонів у аксіальній площині (довжина зв'язку Cu1-Br3 має величину 2,946Å). Поряд з цим в елементарній комірці присутні також дві молекули аніонного бромідного комплексу міді(I) $[CuBr_2]^-$, які



Мал. 3. Структура комплексу $Cu(Hnac)_2 \cdot 2CuBr_2$

утворюють димер (на мал. 3 це іони Cu4). В цьому димері іони міді(I) знаходяться в тригонально планарному оточенні, яке утворюють два мостикові бромід-іони та іон бромиду з октаедричного оточення іону Cu(II). Цей іон Br3 розташований в елементарній комірці таким чином, що утворює комплекс

$[\text{CuBr}_2]^-$ і в той же час доповнює геометричну конфігурацію комплексу $[\text{Cu}(\text{Hнаас})_2]^{2+}$ до псевдооктаедра, утворюючи з іоном CuI слабкий координаційний зв'язок. В цілому, комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{Hнаас})_2]^{2+}$ електростатично взаємодіє з димером $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$, утворюючи нейтральну сполуку типу аддукта (асоціату). За рахунок цього утворюються нескінченні ланцюги вздовж кристалографічної осі Y. Ланцюги зв'язані між собою за рахунок Ван-дер-Ваальсовських сил ($\text{Br}3^- \cdot \text{N}2 = 3,427\text{Å}$), що приводить до утворення шарів паралельно площині XY.

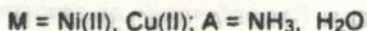
Аналіз дериватограм комплексів нікелю(II), кобальту(II) та міді(II) з 1-нафтоілгидразоном ацетону показує, що їх поведінка при нагріванні та механізм термічного розкладу майже аналогічні, що свідчить про подібність їх будови, способу координації ліганду і природи координаційних сил в комплексах.

Проведені дослідження показали, що 1-нафтоілгидразон ацетону, являючись бідентатним лігандом, може принципово (в залежності від умов синтезу) координуватись до центрального атому-комплексоутворювача як в нейтральній кето-формі, так і в монодепротонованій єнольній формі.

В розділі 3 дисертації розглянуто методи синтезу та будову комплексів 3d-металів з саліциліденгідрозонами окремих карбонових кислот (1-нафтоїної, 1-нафтілоцтової, фенілоцтової та ін.). Показано, що досліджувані реагенти, залежно від умов синтезу, можуть утворювати з іонами Ni(II) , Co(II) , Cu(II) та Co(III) біс- та монолігандні комплекси різного типу, в яких молекула саліциліденгідрозону може координуватись до центрального іону металу в нейтральній, моно- або дидепротонованій формі, тим самим підтверджуючи здатність саліциліденгідрозонів до таутомеризації. Аналіз ІЧ-спектрів цих сполук показує, що вони відрізняються як від ІЧ-спектру некоординованих саліциліденгідрозонів, так і між собою. В ІЧ-спектрах типу $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) ; $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- - присутні частоти валентних коливань груп $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}$, $\text{C}=\text{N}$, а також аніону NO_3^- , що свідчить про нейтральність однієї із молекул саліциліденгідрозону, що входить до складу комплексу.

Разом з тим частоти $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ в ІЧ-спектрах комплексів понижені, порівняно з частотами цих же груп в некоординованому ліганді, а смуга валентних коливань NO_2^- - групи розщеплена, що свідчить про її координацію. На основі цих даних, а також даних термогравіметричних досліджень (відрив молекули води відбувається в межах $90-110^\circ\text{C}$) можна заключити, що в комплексі молекули ліганду координовані по різному. Нейтральна молекула саліциліденгідрозону - бідентатна і координується через кисень карбонільної та азот азометинової групи, а кисень гідроксильної групи заблокований протоном водню. В той же час монодепротонована молекула саліциліденгідрозону являється тридентатною і координована центральним атомом через кисень карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$, азот групи $\text{C}=\text{N}$ та кисень депротонованої гідроксильної групи саліцилового альдегіду. Аналогічним чином координовані молекули саліциліденгідрозонів у комплексах складу $[\text{M}(\text{HL})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В цих комплексах частоти валентних коливань груп $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ понижені, а частоти $\nu(\text{OH})$ в комплексі $[\text{Ni}(\text{Hsnah})_2]$ взагалі відсутні, що вказує на відрив протона водню. Всі біслігандні комплекси нікелю(II) та кобальту(II) являються високоспінними, що характерно для комплексів октаедричної будови. В комплексах міді(II) складу $\text{Cu}(\text{HL}) \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ молекула ліганду тридентатна, а смуга $\nu(\text{NO}_2^-)$ нерозщеплена і проявляється в ІЧ-спектрі з максимумом при $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$, що характерно при її зовнішньосферному положенні. Очевидно, четверте координаційне місце займає в комплексі молекула води, відрив якої від комплексу, за даними термогравіметричних досліджень, проходить при температурах $140-160^\circ\text{C}$, що характерно для води, яка входить у внутрішню координаційну сферу. В комплексах складу $[\text{MLA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (де $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$; $\text{A} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$) та $\text{NH}_4[\text{CoL}_2]$ молекула саліциліденгідрозону (L) двічі депротонована. В ІЧ-спектрах цих комплексів відсутні смуги валентних коливань груп $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$, які б належали ліганду і які присутні в некоординованому саліциліденгідрозоні. Разом з тим в ІЧ-спектрах присутня інтенсивна смуга, що відповідає валентним коливанням $\text{C}=\text{N}$ групи, частота якої на $20-40 \text{ см}^{-1}$ нижча, ніж в некоординованих

саліциліденгідрозазах, що свідчить про координацію азотетинової групи через атом азоту. Поряд з тим сполуки даного типу являються неелектролітами. Все це дає підстави вважати, що в комплексах даного типу саліциліденгідрозони 1-нафтоїної, 1-нафтілоцтової, фенілоцтової та інших кислот координуються в вигляді тридентатного двозарядного аніону. При цьому три місця біля центрального атому зайняті донорними атомами органічного ліганду (ONO), а четверте місце - молекулою води або аміаку, як це зображено на схемі, внаслідок чого комплекси мають квадратно-плоску будову:



В реакціях комплексоутворення металів з саліциліденгідрозами особливої уваги заслуговують біслігандні аніонні комплекси тризарядних металів складу $[\text{ML}_2]^-$, $M = \text{Co}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al}^{+3}, \text{In}^{+3}$ та ін. Такі комплекси здатні утворити іонні асоціати типу $[\text{ML}_2]^- \cdot \text{R}^+$ з забарвленими позитивно зарядженими барвниками, які екстрагуються неполярними органічними речовинами і можуть бути з успіхом використані для розробки екстракційно-фотометричних методів визначення металів, про що йтиме мова в розділі 6.

Розділ 4 дисертації присвячений дослідженню реакцій комплексоутворення Ni(II), Co(II), Co(III), Cu(II), Fe(III) з гідрозонами, що являються продуктами конденсації гідразиду 1-нафтоїної кислоти з β -дикетонами - бензоілацетоном та ацетилацетоном. Досліджувані нами 1-нафтоїлгідрозон-бензоілацетону ($\text{H}_2 \text{ нафбас}$) та 1-нафтоїлгідрозонацетилацетону ($\text{H}_2 \text{ нафасас}$), згідно даних С.І. Якимовича, В.Н. Ніколасєва, В.Г. Юсупова та ін. в кристалічному стані знаходяться переважно в цис-кетоснамінній формі, по аналогії з іншими ароїлгідрозонами бензоілацетону. Ця форма ліганду передбачає наявність в ньому трьох електродонорних атомів (ONO), які здатні брати участь в комплексоутворенні, а також можливість кислотно-

основної таутомеризації, що приведе до утворення (в залежності від умов синтезу) одно- або двозарядного аніону.

Разом з тим, як показано в деяких роботах цих же авторів, в процесі комплексоутворення ароїлгідразонів β -дикетонів з металами можуть реалізуватись і інші форми ліганду, зокрема гідразонів та α -оксиазинона.

Нейтральні комплекси металів складу $M(\text{Hnahbas})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ одержано із алкогольних розчинів, виходячи із ацетатів нікелю(II), кобальту(II), міді(II) та 1-нафтоїлгідразону бензоїлацетону. При синтезі комплексів, використовуючи нітрати та хлориди металів, одержано сполуки, до складу яких входить кислотний залишок. При додаванні до алкогольних розчинів сумішей солей 3d-металів з досліджуваними лігандами невеликих кількостей концентрованого аміаку або LiOH, отримані комплекси, в яких ліганд двічі депротонований. При цьому спостерігається обов'язкове окислення Co^{+2} до Co^{+3} .

Аналіз ІЧ-спектрів комплексів металів з досліджуваними гідразонами β -дикетонів показує, що вони відрізняються один від одного, але разом з тим подібні для певних типів комплексів.

Так, в ІЧ-спектрі комплексу $[\text{M}(\text{H}_2 \text{ nahbas})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наявні смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{NO}_3^-)$, які проявляються при 1620 cm^{-1} ; 3280 , 3200 cm^{-1} ; 1560 cm^{-1} та 1380 cm^{-1} відповідно. При цьому частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ в комплексі зміщена в область менших частот мінімум на 40 cm^{-1} порівняно із $\nu(\text{C}=\text{O})$ некоординованого ліганду, а смуга $\nu(\text{NO}_3^-)$ - нерозщеплена, що може свідчити про координацію карбонільної групи ліганду і некоординацію нітрато-групи. Разом з тим в ІЧ-спектрі цього комплексу пояляється смуга з частотою 1560 cm^{-1} , яка відсутня в некоординованому ліганді і яку можна віднести до $\nu(\text{C}=\text{N})$. Враховуючи ці факти, а також дані магнетохімічних, термогравіметричних (дві молекули води відщеплюються при 110°C) вимірювань та величину молярної електропровідності комплексу в розчині DMFA можна зробити висновок, що 1-нафтоїлгідразон бензоїлацетону являється тридентатним лігандом і координується до центрального іону в гідразонній формі, оскільки саме ця

слід приписати склад $[Ni(Hnahbas)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2H_2O$, а будову схематично зобразити слідуючим чином (схема а):

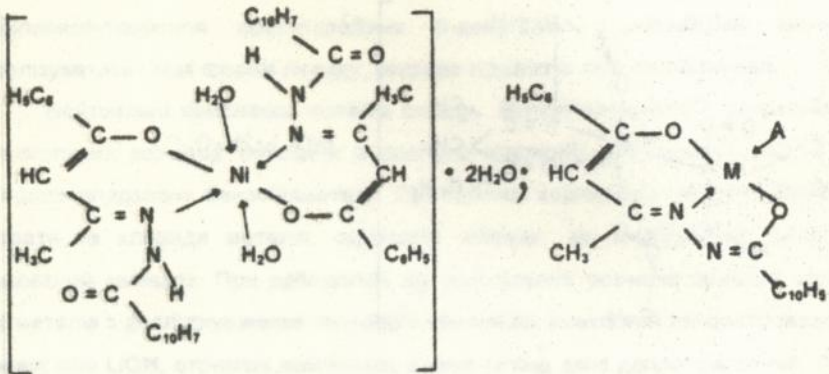


схема а

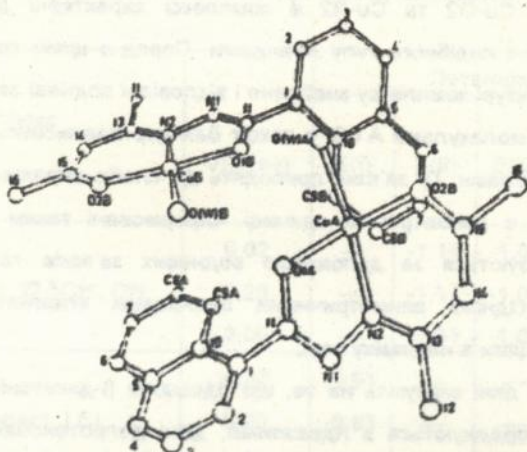
схема б

Комплекси кобальту(II) та міді(II) складу $[M(Hnahbas)_2 \cdot 2H_2O]$ мають аналогічну октаедричну будову за рахунок координації двох молекул води, відщеплення яких від молекули комплексу проходить при температурі вище $220^\circ C$.

В ІЧ-спектрах комплексів нікелю(II), міді(II) та кобальту(III), в яких координовані молекули 1-нафтоїлгідрозону бензоїлацетону та 1-нафтоїлгідрозону ацетилацетону двічі депротоновані (схема б), відсутні смуги валентних коливань груп $C=O$ та NH (наприклад у комплексі $[Cu(nahbas) \cdot H_2O]$ і присутні смуги, які відповідають $\nu(C=N)$. Для $Ni(II)$ та $Cu(II)$ комплекси монолігандні, а для $Co(III)$ - отримано як моно-, так і біслігандні. Координовані гідрозони являються тридентатними. Це підтверджується не тільки даними ІЧ-спектроскопії, але і повним рентгеноструктурним аналізом комплексу $[Cu(nahbas) \cdot H_2O]$. Даний комплекс належить до моноклінної сингонії, просторової групи $P2_1c$.

Кристалічна структура комплексу складається з двох, хімічно еквівалентних, кристалографічно незалежних молекул А і В. Але хімічно еквівалентні атоми із молекул А і В не зв'язані між собою якою-небудь із симетричних операцій

просторової групи $P2_1$. Внаслідок цього відповідні значення міжатомних віддалей та кутів в молекулах А і В не являються однаковими, але дуже близькими, що обумовлено однаковою природою хімічних зв'язків між атомами в обох молекулах. Зміст асиметричної одиниці та просторове розташування молекул А і В в структурі комплексу $[Cu(na\text{h}a\text{s}a\text{s}) \cdot H_2O]$ дано на малюнку 4:



Мал.4.Просторове розміщення молекул А і В у $[Cu(na\text{h}a\text{s}a\text{s}) \cdot H_2O]$

Тридентатний (ONO) ліганд 1-нафтоілгідрозон ацетилацетону вступає в координацію з іонами $Cu(II)$ як діаніон (двічі депротонована таутомерна форма ліганду) через атом кисню O1 із енольної карбонільної групи, що входить до складу гідрозидного фрагменту, атом азоту N2 гідрозидного залишку та атом кисню O2 із ацетилацетонного фрагменту гідрозону. Координацію іона міді(II) до К.Ч. 4 доповнює атом кисню із координованої молекули води. При координації ліганду $H_2naahas$ до центрального іону $Cu(II)$ утворюються два металоцикли (п'яти- та шестичленний), які підвищують стійкість утвореного комплексу. Віддалі та величини валентних кутів в молекулі ліганду підтверджують таутомеризацію та депротонацію ліганду в процесі комплексоутворення. Так, довжини зв'язків C15-O2 ($1,290\text{Å}$) та C11-O1 ($1,294\text{Å}$) вказують на те, що ці зв'язки відмінні від $C=O$ ($1,20\text{Å}$), а довжини

зв'язків C11-N1 (1,308Å), C13-N2 (1,300Å) близькі для зв'язку C=N (1,28Å). Виникнення цих зв'язків можливе лише внаслідок таутомеризації ліганду та частковій делокалізації подвійних зв'язків у молекулі ліганду, внаслідок чого чисто одинарний C-O та подвійні C=N та C=C зв'язки зникають. Довжини зв'язків Cu-O1, Cu-O2 та Cu-N2 в комплексі характерні для величин в комплексах міді з подібного типу лігандами. Поряд з цими координаційними зв'язками в структурі комплексу знайдено і відповідні водневі зв'язки всередині молекул та між молекулами А і В, а також Ван-дер-Ваальсовські контакти між сусідніми молекулами. Ці зв'язки приводять до слабо вираженої димеризації молекул А і В в асиметричній одиниці. Сформовані таким чином димери додатково зв'язуються за допомогою водневих зв'язків та сил Ван-дер-Ваальса із сусідніми асиметричними одиницями елементарної комірки, утворюючи ланцюги в напрямку осі Z.

Одержані дані вказують на те, що гідрозони β-дикетонів в комплексах типу [ML A] координуються в гідрозонній, двічі депротонованій таутомерній формі. Вольтампероциклічне дослідження комплексів заліза(III) з 1-нафтоїлгідрозоном бензоїлацетону теж показало, що молекула $H_2nahbac$ може координуватись центральним іоном в різних формах, а крім того, в розчинах DMFA комплекси Fe(III) з $H_2nahbac$ можуть зазнавати структурних перетворень, які відображаються в електронних спектрах.

На основі загальних спектральних характеристик всіх комплексів заліза(III) з $H_2nahbac$, а також значень коефіцієнтів світлопоглинання зроблено висновок, що максимум при $\sim 30000 \text{ см}^{-1}$ зв'язаний з $d \rightarrow \pi^*$ переходом, а максимум в спектрах при більш високих частотах і більших значеннях коефіцієнтів світлопоглинання належить $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам. Відсутність максимуму $d \rightarrow d$ переходу є характерною для комплексів заліза(III), особливо якщо взяти до уваги максимуми переносу заряду.

З метою одержання додаткової інформації про структуру та будову катіонного та аніонного комплексів заліза(III) з 1-нафтоїлгідрозоном бензоїлацетону вивчено циклічні вольтамограми комплексів $[Fe(Hnahbac)_2]Cl$

та $\text{Li}[\text{Fe}(\text{nahbac})_2] \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$. Потенціали піків цих комплексів, одержаних на склографітовому електроді в присутності LiCl представників табл.3.

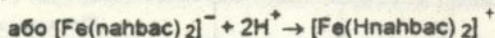
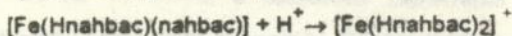
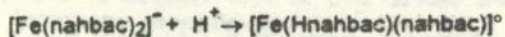
Табл.3. Потенціали піків комплексів Fe(III) з H_2nahbac в присутності $0,1 \text{ M LiCl}$ на склографітовому електроді

Комплекс	V(в/сек)	Потенціали піків				
		E(I)	E(II)	E(III)	E(IV)	E(V)
$\text{Li}[\text{Fe}(\text{nahbac})_2] \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$	0,02	—	-1,14	-1,06	+0,53	+0,64
	0,20	—	-1,17	-1,05	+0,56	+0,68
	2,00	—	-1,31	-1,02	+0,58	+0,71
$[\text{Fe}(\text{Hnahbac})_2] \text{Cl}$	0,02	-0,64	—	—	—	+0,64
	0,20	-0,69	—	—	—	+0,68
	2,00	-0,76	—	—	—	+0,72

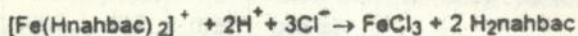
Із даних таблиці видно, що потенціали всіх піків залежать від швидкості поляризації, що вказує на наявність певних кінетичних затруднень. Крім того треба мати на увазі, що величина сили струму для піків IV та V аніонного комплексу при всіх швидкостях поляризації відповідає приблизно силі струму для піка V в катіонному комплексі. Це вказує на те, що часткова окисація ліганду в аніонному комплексі проходить вже на рівні піка IV і закінчується на потенціалі піка V. Циклічні вольтанограми комплексів $[\text{Fe}(\text{Hnahbac})(\text{nahbac})]$ та $\text{Fe}(\text{Hnahbac})\text{Cl}_2$ відображають димерну їх будову.

Всі комплекси заліза(III) з 1-нафтоїлгідразоном бензоїлацетону можуть легко протонізуватись. Наприклад, додаванням H^+ -іонів (анодна генерація за допомогою паладієвого електрода) в розчин комплексу $[\text{Fe}(\text{nahbac})_2]$ в присутності LiCl можна трансформувати його в більш протоновану форму, і

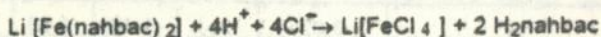
накінець, одержати чистий ліганд внаслідок повного розкладу комплексу. Тобто, в процесі титрування комплексу $[\text{Fe}(\text{nahbac})_2]^-$ за допомогою H^+ - іонів, проходять наступні хімічні реакції:



далі



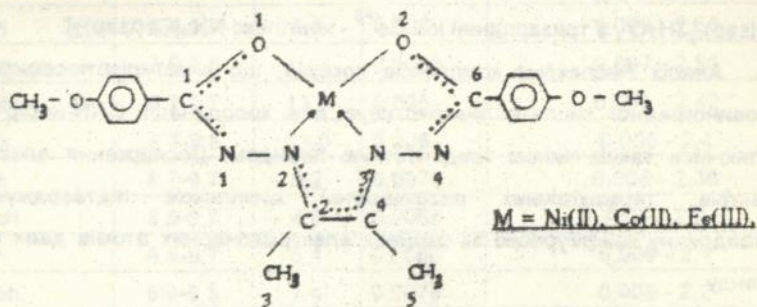
або загальне рівняння:



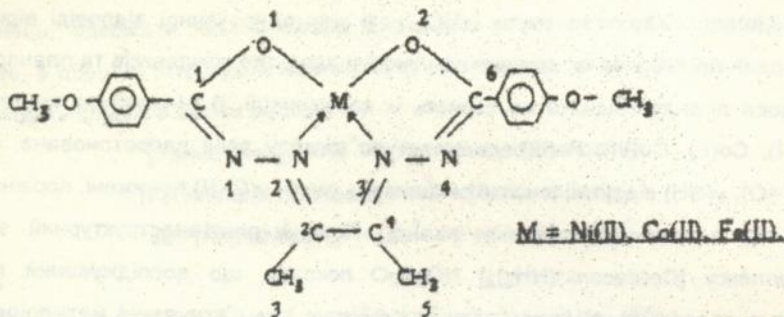
При титруванні комплексів заліза(III) H^+ - іонами спостерігається зміна забарвлення розчину: із темного через червонуватий до світло-жовтого. Цей процес можна фіксувати спектрофотометром і, таким чином, ідентифікувати окремі комплекси в розчині. Ці дані наочно підтверджують координацію ліганду в комплексах $\text{Fe}(\text{III})$ в моно- та дидепротонованій формі, що одночасно підтверджує можливість кислотноосновної таутомеризації ліганду в процесі реакції комплексоутворення.

Розділ 5 дисертації присвячений дослідженню реакцій комплексоутворення потенційно тетрадентатного 2, 3 - бутандіонбіс (4-метоксибензоїлгідразону) ($\text{H}_2\text{dascank}$) з іонами $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$. Маючи в своєму складі чотири донорні атоми (ONNO) біс (4-метоксибензоїлгідразон) діацетилу здатний утворювати монолігандні комплекси, координуючись до центрального атому в виді нейтральної, моно- або дидепротонованої молекули. Комплекси металів мають октаедричну будову за рахунок додаткової координації до центрального іону молекул H_2O , NH_3 або кислотних залишків (наприклад NO_3^-). Вивчення ІЧ-спектрів комплексів металів з біс (4-метоксибензоїлгідразоном) діацетилу показало, що вони значно відрізняються один від одного. В ІЧ-спектрах комплексів $[\text{M}(\text{H}_2\text{dascank})(\text{NO}_3)_2]$ де $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ наявні смуги валентних коливань груп $\text{C}=\text{O}$, NH , $\text{C}=\text{N}$, причому частоти, які відповідають $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ в комплексах понижені, порівняно з

аналогічними в некоординованому ліганді, що свідчить про їх участь в координації. Характер смуги $\nu(\text{NO}_3^-)$ не дає однозначної відповіді відносно координації NO_3^- -іона, але високоспіновий характер комплексів та планарність будови ліганду свідчать на користь їх координації. В ІЧ-спектрах комплексів Ni(II) , Co(II) , Co(III) , Fe(III) , де молекула ліганду двічі депротонована, смуги $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{NH})$ відсутні, а частоти коливань смуги $\nu(\text{C=N})$ понижені, порівняно із $\nu(\text{C=N})$ в некоординованому ліганді. Повний рентгеноструктурний аналіз комплексу $[\text{Co}(\text{dasanc})(\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показав, що досліджуваний ліганд дійсно являється квадридентатним і формує три п'ятичленні металоцикли в екваторіальній площині. Дві молекули аміаку в комплексі займають аксіальну позицію, утворюючи октаедричну конфігурацію комплексного катіону. Довжини зв'язків вуглець-кисень та вуглець-азот мають значення, які відрізняються від значень, що відповідають чисто зв'язкам C=O або C-O та C=N чи C-N і займають ніби проміжне значення між ними. Цей факт може бути пояснений частковою делокалізацією електронної густини зв'язків C=N , що приводить до часткових змін характеру зв'язків та значень їх довжин. Подібний ефект характерний для багатьох лігандів аналогічного типу. Тому будову металоциклів з двічі депротонованою молекулою біс (4-метоксибензоїлгідразону) диацетилу можна представити наступним чином:



замість теоретично уявлюваної:



Із даних рентгеноструктурного аналізу видно, що подвійний зв'язок C1=N1, C6=N4 може виникнути тільки у випадку таутомерного перетворення ліганду, яке приводить до виникнення одинарних зв'язків C1-O1, C6-O2, замість подвійних C1=O1, C6=O2, що вказує на участь ліганду в комплексоутворенні в аніонній двічі депротонованій формі, що підтверджує дані ІЧ-спектроскопії.

Розділ 6 дисертації присвячений аналізу результатів дослідження комплексоутворюючих властивостей *z*-метилізотіосемікарбазону пірвіноградної кислоти (H₂tsap) з іонами Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) та Co(III). Комплекси металів з названим тридентатним ONO лігандом цікаві тим, що одержані методом темплатного синтезу, виходячи із солей металів, *z*-метилізотіосемікарбазиду та пірвату натрію при співвідношенні 1:1:1. При цьому двозарядні іони металів утворюють октаедричні комплекси складу [M(tsap)₂]3H₂O, а тризарядний іон Co⁺³ - комплекс NH₄[Co(tsap)₂].

Аналіз ІЧ-спектрів комплексів показав, що *z*-метилізотіосемікарбазон пірвіноградної кислоти використовує для координації ONN-набір атомів, являючись таким чином тридентатним лігандом. Дослідження електронних спектрів, термохімічних властивостей комплексів підтверджують їх октаедричну конфігурацію за рахунок електродонорних атомів двох молекул ліганду.

В розділі 7 представлені результати дослідження реакцій комплексоутворення та екстракції тризарядних іонів металів з саліциліденгідразонами та

гідразонами β -дикетонів і основними барвниками у розчині, з метою аналітичного застосування їх для екстракційно-фотометричного визначення металів. Встановлено, що в межах рН 6,8-9,8 спостерігається утворення іонного асоціату складу $[ML_2]^-R^+$ (де $M = Al(III), Co(III), Fe(III), In(III), Cr(III)$ та ін.; L - двічі депротонувана молекула саліциліденгідразону або гідразону β -дикетону; R^+ - молекула основного барвника N, N' - диметиліндокарбоціаніну), який екстрагується неполярними органічними екстрагентами (толуолом, бензолом, ксилолом та ін.). Екстраговані органічними розчинниками іонні асоціати тризарядних металів з названими реагентами, характеризуються високими молярними коефіцієнтами світлопоглинання, стійкі на повітрі, що дозволило використати їх для розробки високочутливих екстракційно-фотометричних методів визначення $Al(III), Fe(III), Co(III), In(III), Ga(III)$ та ін. Деякі хіміко-аналітичні характеристики іонних асоціатів тризарядних металів представлені в табл. 4.

Табл.4. Хіміко-аналітичні характеристики потрібних комплексів алюмінію із саліциліденгідразонами карбонових кислот та N,N' -диметиліндокарбоціаніном (ДІДК)

Саліциліден-гідразон	Al-СГК-ДІДК			
	Інтервал оптим. рН	$E \cdot 10^{-4}$	ГВ мкг/см ³	Інтервал концентрацій, які підкоряються закону Бугера-Ламберта-Бера, мкг/см ³
H ₂ sach	8,4-9,9	6,9	0,008	0,009 - 2,53
H ₂ smah	7,5-9,8	10,3	0,0065	0,007 - 2,51
H ₂ skrah	6,7-9,7	13,1	0,005	0,005 - 2,42
H ₂ sbah	6,7-9,8	11,0	0,006	0,006 - 2,4
H ₂ snah	6,7-9,7	9,2	0,0073	0,008 - 2,38
H ₂ snach	6,9-9,7	4,8	0,0095	0,01 - 2,0
H ₂ spah	6,8-9,7	5,4	0,0085	0,009 - 2,1
H ₂ snbah	6,9-9,5	7,4	0,0078	0,008 - 2,2

* Значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання розраховано для $\lambda_{max}=675$ нм

Розроблений нами метод екстракційно-фотометричного визначення Al(III) в питтєвій та природних водах характеризується високою чутливістю, експресністю та достатньо високою селективністю.

В розділі 8 дисертації розглянуто методи синтезу лігандів, комплексів, описано застосовані методи досліджень.

Висновки

Розроблені теоретичні та практичні основи синтезу нових комплексних сполук 3d-металів (Ni(II), Co(II), Co(III), Cu(II), Fe(III)) з органічними похідними гідразину різної дентатності, які відрізняються як за складом, типом координаційного поліедра, так і формою молекули ліганду (нейтральна, моно- або дидепротонувана), яка координується центральним іоном металу. Хімічними та фізико-хімічними методами аналізу - електронної, та ІЧ-спектроскопії, магнетохімії, циклічної вольтамперометрії, термогравиметрії, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу досліджені продукти взаємодії солей перехідних металів з гідрозидами нафтоїних, аліфатичних та гетероциклічних кислот, а також гідразонами, які являються продуктами конденсації гідразидів з ацетоном, саліциловим альдегідом, β-дикетонами (бензоїлацетоном та ацетилацетоном), а також представником α-дикетонів - диацетилом.

- Показано, що в реакціях комплексоутворення з 3d-металами гідразиди нафтоїних, аліфатичних та гетероциклічних кислот виступають як бідентатні нейтральні ліганди, координуючись до центрального іона металу в кето-формі і використовуючи для цього кисень карбонільної C=O групи та азот NH₂-групи незалежно від природи радикалу, який утворює гідразид.

Досліджувані гідразиди, в залежності від стехіометрії реакцій, здатні утворювати з іонами 3d-металів як тріс-, так і біслігандні комплекси (виняток складає гідразид 3-окси - 2-наф-тоїної кислоти, який утворює тільки

біслігандні комплекси) октаедричної конфігурації. У випадку біслігандних комплексів октаедрична конфігурація внутрішньої координаційної сфери досягається за рахунок координації молекул води або аніонів кислотних залишків, що приводить до утворення змішанолігандних координаційних сполук.

Вплив природи центрального іону на склад комплексів з гідроксидами карбонових кислот проявляється в тому, що іони Ni(II) та Co(II) здатні утворювати як тріс-, так і біслігандні комплекси, а іон Cu(II) - тільки біслігандні гідроксидні координаційні сполуки. Вплив природи аніону вихідної солі металу на склад комплексів з гідроксидами досліджуваних кислот виявляється в тому, що роданіди нікелю(II) та кобальту(II) утворюють з вищевказаними лігандами тільки біслігандні комплекси, незалежно від стехіометрії, в той час як хлориди, броміди та сульфати нікелю(II) і кобальту(II) здатні брати участь в утворенні як тріс-, так і біслігандних комплексів.

3. Знайдено, що при взаємодії 1-нафтоїлгідрозону ацетону (Hnphac) з солями нікелю(II), кобальту(II) в алкогольно-ацетонових розчинах утворюються переважно біслігандні комплекси, хоча принципово можливо виділити і тріслігандні, наприклад нітратні комплекси нікелю(II) і кобальту(II) складу $[\text{M}(\text{Hnphac})_3](\text{NO}_3)_2$. Реакцією 1-нафтоїлгідрозону ацетону в таких же умовах з солями міді(II) отримано біс- та монолігандні комплекси, які мають різну будову координаційного поліедра. Аналіз ІЧ-спектрів синтезованих комплексів показує, 1-нафтоїлгідрозон ацетону координується іонами Ni(II), Co(II) та Cu(II), як правило, в нейтральній кето-формі через атом кисню карбонільної та атом азоту азометинової групи. Біслігандні комплекси металів мають октаедричне оточення центрального іона за рахунок входу у внутрішню координаційну сферу ацидо-лігандів, а монолігандні комплекси міді утворюють димери. Підтвердженням сказаному може служити повний рентгеноструктурний аналіз комплексу $[\text{Cu}(\text{Hnphac})_2(\text{NO}_3)_2]$. В той же час принципово можлива координація молекули 1-нафтоїлгідрозону ацетону

іонами Cu(II) і в монодепротонованій формі, що підтверджено нами на прикладі аналізу рентгенівської структури комплексу $[\text{Cu}(\text{Hnahac})(\text{nahac})\text{NO}_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

4. Встановлено, що гідрозони, похідні β -дикетонів, в реакціях комплексоутворення з солями нікелю(II), кобальту(II) і міді(II) можуть виступати як три- або бідентатні ліганди, координуючись центральними іонами металів в нейтральній, моно- чи дидепротонованій формі і утворюючи комплекси катіонного, нейтрального чи аніонного типу. Тип та склад утвореного комплексу обумовлені як умовами проведення реакцій (рН розчину, стехіометрія реагуючих компонентів), так і природою кислотного залишку, який входить в склад вихідної солі металу.

На прикладі комплексів заліза(III) з 1-нафтоїлгідрозоном бензоїлацетону методом циклічної вольтамперометрії показана можливість їх електрохімічного окислення або відновлення, і як наслідок цього - перехід аніонного біслігандного комплексу $[\text{Fe}(\text{Hnahbac})_2]^-$ в катіонний $[\text{Fe}(\text{Hnahbac})_2]^+$ і навпаки, що підтверджує реальність існування моно- і дидепротонованої форм лігандів - гідрозонів β -дикетонів.

Дані повного рентгеноструктурного аналізу комплексу міді(II) з 1-нафтоїлгідрозоном ацетилацетону $[\text{Cu}(\text{nahacac}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ підтверджують участь в комплексоутворенні молекул гідрозонів β -дикетонів в лінійній гідрозонній чи снгдрозонній формах.

5. На основі даних ІЧ-спектроскопії, магнетохімії та даних аналізу повної рентгенівської структури комплексу кобальту(III) з біс(4-метоксибензоїлгідрозоном) диацетила складу $[\text{Co}(\text{dascank})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показано, що досліджуваний гідрозон в реакціях комплексоутворення з 3d-металами може виступати як нейтральний, моно- чи дидепротонований тетрадентатний ліганд, утворюючи комплекси різного складу та типу. Депротоізація молекули ліганду зв'язана з кето-енольною таутомеризацією його, яка здійснюється в процесі комплексоутворення.

6. Доведена можливість ефективного використання досліджуваних саліциліденгідразонів карбонових кислот та гідразонів β -дикетонів для одержання аналітичних форм тризарядними іонами металів (Al^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Cu^{3+} та ін.), які можуть успішно використовуватись для екстракційно-фотометричного визначення цих металів вигляді іонних асоціатів з катіонними ціаніновими барвниками, що являється новим напрямком в області розробки високочутливих та селективних екстракційно-фотометричних методів аналізу цих елементів.
7. Запропоновані схеми термічної декомпозиції комплексів 3d-металів з гідразидами карбонових кислот, 1-нафтоілгідразоном ацетону, 1-нафтоілгідразонами бензоілацетону та ацетилацетону та ін., встановлені основні закономірності їх термічного розпаду.

Основний зміст роботи викладено у публікаціях:

1. Гэрбэлэу Н.В., Чундак С.Ю., Маноле С.Ф., Буцко С.С. Координационные соединения никеля, кобальта(II), железа(II), меди(II) с гидразидом α -нафтойной кислоты. //Ж.неорг.химии. 1975.т.20.№6.с.1632-1637.
2. Чундак С.Ю., Буцко С.С., Гэрбэлэу Н.В., Маноле С.Ф. Координационные соединения никеля, кобальта(II), меди(II), цинка(II) с гидразидом фенилуксусной кислоты. //Ж.неорг. химии. 1976.т.21.№11.с.2968-2972.
3. Чундак С.Ю., Маноле С.Ф., Буцко С.С. Гэрбэлэу Н.В. Координационные соединения никеля, кобальта(II), меди(II), цинка(II) и марганца(II) с гидразидом α -нафтойной кислоты. //Коорд.химия. 1975.т.1.№6.с.840-844.
4. Чундак С.Ю., Гэрбэлэу Н.В., Буцко С.С., Маноле С.Ф. Координационные соединения никеля, кобальта(II), меди(II), цинка(II) с гидразидом 3-окси-2-нафтойной кислоты. //Коорд. химия. 1975.т.2.№4.с.468-471.
5. Гэрбэлэу Н.В., Чундак С.Ю., Буцко С.С., Маноле С.Ф. Координационные соединения никеля, кобальта(II), меди(II) с гидразидом нафтилукусусной кислоты. //Коорд.химия. 1976. т.2.№11.с.1510-1513.

6. Leovac V.M., Bjelica L.J., Jovanović Lj.S., Chundak S.Ju. Complexes of Iron(III) with benzoylacetone 1-naftoylhydrazone. //Polyhedron. 1986.v.5.No4.p.983-990.
7. Chundak S.Ju., Leovac V.M., Obadović D.Z., Petrović D.M. Nickel(II) and cobalt(II) complexes of the hydrazide of 1-Naphthylacetic acid. //Trans.Meth.Chem. 1986.v.11.p.308-312.
8. Leovac V.M., Chundak S.Ju., Hripak S.M. Koordinaciona jedinjenja Co(II) i Ni(II) sa hidrazidom 3-hlorbenzotifen-2-karbonske kiseline. //Review of Research, Faculty of Science-University of Novi Sad. 1985.v.15.p.35-39.
9. Chundak S.Ju., Leovac V.M., Bjelica L.J. Coordination compounds of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with capric acid hydrazide. //Monatshefte fur Chemie. 1987.v.118.p.923-930.
10. Leovac V.M., Obadović D.Z., Petrović A.F., Chundak S.Ju. Thermal decomposition of octahedral Ni(II) complexes with 1-naphthylacetic acid hydrazide. //Journal of Thermal Analysis. 1988.v.34.p1263-1271.
11. Leovac V.M., Česlević V.I., Obadović D.Z., Petrović D.M., Chundak S.Ju. Complexes of some 3d- elements with pyruvic acid S-methylisothiosemicarbazone. //Z.anorg.alig.Chem. 1989.v.570. s.177-183.
12. Leovac V.M., Obadović D.Ž., Chundak S.Ju., Skuban F. Thermal decomposition of some copper(II) complexes with acetone 1-naphthoylhydrazone. //Thermochim.Acta. 1992.No21.p.193-203.
13. Herak R., Prelesnik B., Leovac V.M., Chundak S.Ju. Structure of trans-Diammine[2,3-butandione bis(4-methoxybenzoylhydrazone)] cobalt(III) nitrate monohydrate. //Acta Cryst. 1991.v.C47. p.1408-1411.
14. Fazlić R., Divjaković V., Leovac V.M., Chundak S.Ju. The structure of aqua(4-methyl-1-naphth-1-yl-2,3-diaza-1,3,5-heptatri-ene-1,6-diolato) copper(II). //Acta Cryst. 1991.v.C47.p.714-716.
15. Obadović D.Z., Petrović A.F., Leovac V.M., Chundak S.Ju. Transition-metal complexes with the hydrazides and hydrazones: I. The octahedral Ni(II) complexes with acetone 1-naphthoylhydrazone. //J.Phys.Condens.Matter. 1990 v.2 p 3611-3617.

16. Чундак С.Ю., Гэрбэлэу Н.В., Буцко С.С. Координационные соединения никеля и меди(II) с салицилиденгидразонами фенилуксусной и α -нафтойной кислот. //Ж.неорг.химии. 1984. т.29.№6.с.1481-1485.
17. Хрипак С.М., Якубец В.И., Смоланка И.В., Чундак С.Ю. Гидразид 3-хлорбензо-(в)тиофен-2-карбоновой кислоты и некоторые синтезы на его основе. //Деп.статья в ВИНТИ. 1982.№1667-82 Деп.с.1-4.
18. Bjelica L.J., Jovanović Lj.S., Chundak S.Ju., Leovac V.M. Voltametrijske karakteristike kompleksa Fe(III) sa α -naftoil hidrazonom benzoilacetona. //Zb. radova "IX Jugoslovenski simpozijum o elektrochemiji". Dubrovnik, 1985 s.34-37.
19. Obadović D.Z., Leovac V.M., Petrović A.F., Chundak S.Ju. Thermal decomposition of octahedral Co(II) complexes with 1-naphthylacetic acid hydrazide. //J. Therm. Analys. 1990.v.36. p.2483-2492.
20. Kapor A., Ribar B., Leovac V., Argaj G., Kalman A., Chundak S.Ju. X-ray crystal structure of a catena-polybromo(acetone-1-naph-thoylhydrazone)copper(II)-copper(I) complex. //J. Coord. Chem. 1995.v.11.p.14-19.
21. Буцко С.С., Чундак С.Ю., Шманько П.И., Шманько И.И. Исследование комплексообразующих свойств гидразидов α -нафтойной и п-бромбензойной кислот. - В кн.: Тезисы докл. VIII Украинской республиканской конференции по неорг. химии. Днепропетровск, 1974.с.108.
22. Чундак С.Ю., Буцко С.С. Координационные соединения Co(II) и Ni(II) с гидразидом α -нафтойной кислоты. - В кн.: Тезисы докл. III Всесоюзного совещания по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца. Мацниереба Тбилиси, 1974.с.39.
23. Гэрбэлэу Н.В., Шманько П.И., Чундак С.Ю., Буцко С.С., Манолє С.Ф. Координационные соединения 3d-элементов с гидразидами бензойных и нафтойных кислот. - В кн.: Тезисы докл. XII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Новосибирск, 1975.с.58.
24. Бузаш В.М., Чундак С.Ю., Даниленко Г.И., Буцко С.С., Черепенко Т.И. Комплексы 3d-элементов с полиэдрическими и ароматическими гидразидами как биологически активными веществами. - В кн.: Тезисы докл.

- Выездной сессии Научного совета АН СССР, посвященной проблемам бионеорганической химии. Краснодар, 1976.с.32.
25. Чундак С.Ю. Спектрофотометричне дослідження комплексоутворення іонів Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} з гідрозидами карбонових кислот у розчинах. - В кн.: Тези доп. науково-практичної конференції. Ужгород, 1980.с.112.
 26. Чундак С.Ю. Координационные соединения никеля(II), кобальта(II) и меди(II) с гидразидами капроновой кислоты. - В кн.: Тезисы докл. X Республиканской конференции по неорганической химии. Симферополь, 1981.с.327.
 27. Čundak S.J., Leovac V.M., Petrovič D.M., Obadovič D.Z. Sinteza i karakterizacija kompleksa Co(II), Ni(II) i Cu(II) sa hidrazidom α -naftilsircetne kiseline. Izvodi radova XXVII savetovanja hemicara SR Srbije. Beograd, 1985.s.6.
 28. Leovac V.M., Bjelica L.J., Jovanovič L.S., Čundak S.Ju. Complexes of Iron(III) with benzoylacetone 1-naphthoylhydrazone. Abst. of paper on XXIV Intr. Conference of Coord.Chem. Athena, 1986.p.389.
 29. Чундак С.Ю., Воронич О.Г. Использование салицилиден-гидразона α -нафтойной кислоты для фотометрического определения железа и меди. - В кн.: Тезисы докл. VIII Всесо-юзной конференции по аналитической химии. Донецк, 1987.с.43.
 30. Чундак С.Ю., Леовац В.М., Обадович Д.Ж., Петрович Д.М. Спектры отражения комплексов Ni(II) с гидразидом 1-нафтилуксусной кислоты и 1-нафтоилгидразидом ацетона. - В кн.: Тезисы докл. X Всесоюзного совещания "Физические методы исследования в координационной химии". Кишинев, 1990.с.163.
 31. Leovac V., Obadovič D., Skuban F., Čundak S.Ju. Sinteza i termicka dekompozicija kompleksa bakra(II) sa 1-naftoilhidrazonom acetona. Izvodi radova XXXIII savetovanja Srbskog hemijskog drustva. Novi Sad, 1991.s.15.
 32. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в питьевой воде. - В кн.: Тезисы докл. Межгосударственной

- конференції "Хімія радіонуклідів і металл-іонів в природних об'єктах". Минск, 1992.с.136.
33. Чундак С.Ю., Сухарев С.М., Куцкулич Е.В. Використання саліциліденгідразонів карбонових кислот для екстракційно-фотометричного визначення Me(III) у виді змішанолігандних комплексів. - В кн.: Тези доп. 47 наукової конференції УЖДУ. Серія Хімія. Ужгород, 1993.с.21.
 34. Чундак С.Ю., Сухарев С.М., Студеняк Я.І., Зимомря І.І. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення алюмінію. Патент України В 3604323. 1993 р.
 35. Herak R., Prelesnik B., Leovac V., Chundak S.Ju. Structure of diammine[2,3-butanedione-bis(4-methoxy-benzoylhydrazonato)] Cobalt(III) nitrate monohydrate. Abst. of papers the 25th conference of the Yugoslav Centre of Crystallography. Sisak, 1990.p.15-16.
 36. Prelesnik B., Tomič Z., Leovac V., Čundak S.Ju. Sinteza i kristalna struktura Cu(II) kompleksa sa aceton 1-naftoilhidrazonom. Izvodi radova III Konferencije Srpskog kristalografskog drustva. Novi Sad, 1994.s.22-23.
 37. Kapor A., Ribar B., Argaj D., Kalman A., Leovac V., Čundak S.Ju. Kristalna i molekulska struktura trinuklearnog kompleksa $Cu_2 Cu(HL)_2 Br_4$. Izvodi radova III Konferencije Srpskog kristalografskog drustva. Novi Sad, 1994.s.24-25.
 38. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Использование салицилиден- гидразонов карбоновых кислот алифатического ряда для экстракционно- фотометрического определения алюминия. - В кн.: Тезисы докл. X конференции по экстракции. Уфа, 1994.с.345.
 39. Сухарев С.М., Чундак С.Ю. Комплексоутворення алюмінію з бензоілгідразоном пірвіноградної кислоти та основними барвниками. -В кн.: Тези доп. Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії. Київ, 1995.с.100.
 40. Чундак С.Ю., Боркова С.Г., Сухарев С.М. Комплексоут-ворення галію з бензоілгідразоном пірвіноградної кислоти. - В кн.: Тези доп. Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії. Київ, 1995.с.76.

41. Леовац В.М., Чундак С.Ю., Хрипак С.М. Координационные соединения Co(II), Ni(II), Cu(II) с гидразидом 3-хлоро-бензтиофен-2-карбоновой кислоты. - В кн.: Тезисы докл. IX конференции химиков Хорватии. Загреб, 1985. с.89.
42. Divjakovic V., Fazlic R., Leovac V., Chundak S.Ju. The cristal and molecular structure of acetylacetone 1-naphthoylhydrazonato-aqua-copper(II). Izvodi radova XXXI Konferencije hemičara Srbije. Beograd, 1989. s.43.
43. Чундак С.Ю., Буцко С.С. О координационных полиэдрах 3d-элементов с некоторыми органическими лигандами. - В кн.: Тезисы докл. совещания "Химия полиэдров". Волгоград, 1976. с.32.

Аннотация

Чундак С.Ю. Координационная химия 3d- металлов с полидентатными производными гидразина. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев, 1996.

Защищается 43 научных работ, из них 20 статей и 23 тезисов докладов. Диссертация посвящена исследованию общих закономерностей и особенностей комплексообразования полидентатных органических производных гидразина (гидразидов нафтойных, гетероциклических, алифатических кислот, а также гидразонов ацетона, салицилового альдегида и дикетонов) с 3d-металлами. Установлено влияние природы полидентатного лиганда, центрального иона, аниона кислотного остатка, условий синтеза на состав и тип образующихся комплексов. Показана возможность координации одним центральным ионом различных таутомерных форм полидентатного органического производного гидразина, выступающего в роли лиганда, а также депротонации полидентатных гидразонов с образованием моно- или дианиона. Впервые использованы ионные ассоциаты анионных бислигандных комплексов трехзарядных катионов с салицилиденгидразонами, гидразонами

β -дикетонів і основними ціаниновими красителями в качестве аналітичних форм для екстракційно-фотометричного визначення Al(III), In(III), Ga(III), Fe(III), Cr(III), Co(III).

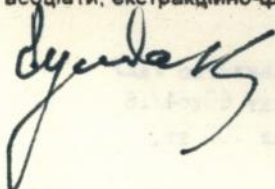
Summary

Chundak S.Ju. Coordinational chemistry of 3d- metals with polydentate derivatives of hydrazine. Doctor thesis by speciality 02.00.01 - inorganic chemistry. V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, 1996.

43 scientific works (20 articles and summaries of 23 reports) are defended. The dissertation is devoted to the investigation of general properties and peculiarities of polydentate organic hydrazine derivatives complexes (naphthoyl, heterocyclic, aliphatic acids' hydrazides; as well as acetone, salicylic aldehyde and diketone hydrazones) with 3d-metals. It has been revealed that the composition and the form of the newly synthesised complex is influenced by the polydentate ligand nature, the central ion, the acid residue and synthesis conditions. The possibility to coordinate different tautomeric forms of the polydentate organic hydrazine derivative as a ligand by one central ion was demonstrated. The opportunity of deprotonation of polydentate hydrazones with formation of mono- or dianion was also shown. For the first time the ion associates of anion bis-ligand complexes of three-charged cations with salicylidenedhydrazones, β -diketone hydrazones and basic cyanine dyes as analytical forms have been used for the extractional - photometric determination of Al(III), In(III), Ga(III), Fe(III), Cr(III), Co(III).

Ключові слова:

координаційні сполуки, 3d-метали, полідентатні похідні гідрозину, гідрозиди, гідрозони, іонні асоціати, екстракційно-фотометричне визначення металів.



U29551

AB 35.685

AB. 35.685