

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова

На правах рукописи

МАЧХОШВИЛИ
Реваз Иванович

УДК 541.49
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
С ГИДРАЗИДАМИ

(синтез, строение, свойства)

(02.00.01 — неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва — 1983 г.

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН УССР, доктор химических наук, профессор
СКОПЕНКО В.В.;

доктор химических наук, профессор КУЗНЕЦОВ Н.Т.;

доктор химических наук, профессор КАЛЕНИЧЕНКО И.И.

Ведущая организация -

Институт химии АН Молдавской ССР

Защита состоится "25" октября 1983 г. в 14 час.
на заседании Специализированного совета по защите диссертаций
на соискание ученой степени доктора наук Д 002.37.01 при ордена
Ленина Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова
АН СССР. 117071, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "23" сентября 1983 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат химических наук

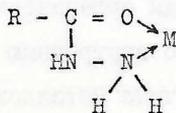
М.А. Глушкова

Глушкова М.А.

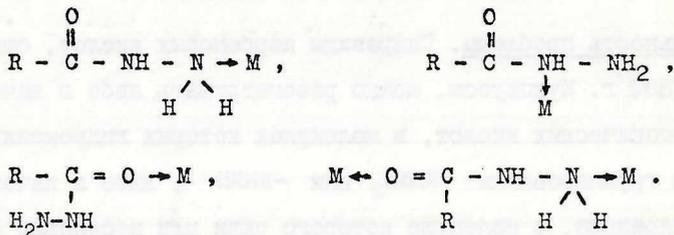
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Гидразиды карбоновых кислот, открытые впервые в 1890 г. Курциусом, можно рассматривать либо в качестве производных органических кислот, в молекулах которых гидроксильные группы замещены группировками $-\text{NHNH}_2$ или $-\text{NHNH}-$, либо в качестве производных гидразина, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены ацильными радикалами. Гидразиды содержат одну или несколько группировок $-\text{CONHNH}_2$ или же группировку $-\text{CONHNH}-$, в которых биологически важным молекулярным фрагментом является пептидная группировка $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-$, выполняющая в живой природе важные функции. Наличие пептидной группировки и природа органического радикала, присоединенного к гидразидным группировкам в молекулах гидразидов, позволяют до некоторой степени объяснить физиологическую активность гидразидов как противотуберкулезных, психотропных, противоопухолевых и противораковых препаратов. Связывание гидразидов в комплексные соединения металлов, принадлежащих к жизненно важным микроэлементам, позволяет расширить их биологическую и физиологическую активность новыми специфическими свойствами.

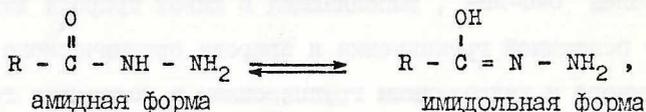
Молекулы первичных гидразидов имеют три атома, способные в принципе к образованию координационных связей с атомами металлов-комплексобразователей — два атома азота и атом кислорода, причем пространственное расположение их благоприятствует замыканию пятичленных металлочелюстей



где M — атом металла-комплексобразователя, не исключая, конечно, возможности функционирования гидразида и в качестве монодентатного или мостикового лиганда, например, в формах:

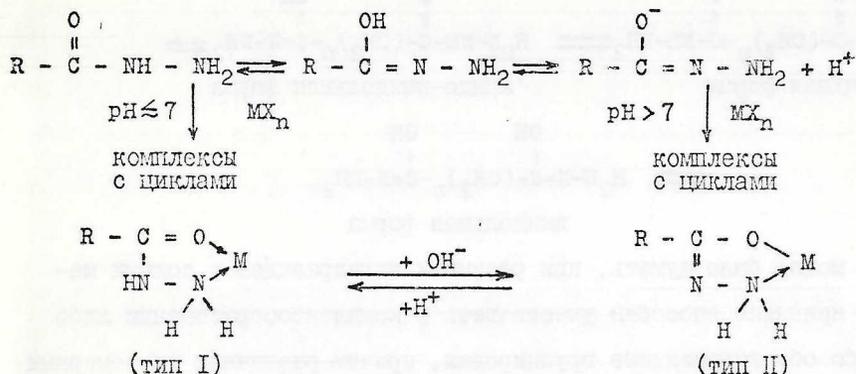


Кроме того, если предположить (исходя из общих закономерностей таутомерии), что гидразиды способны к таутомерным превращениям, например, по схеме:



то их комплексо-химические возможности станут еще больше и многообразней.

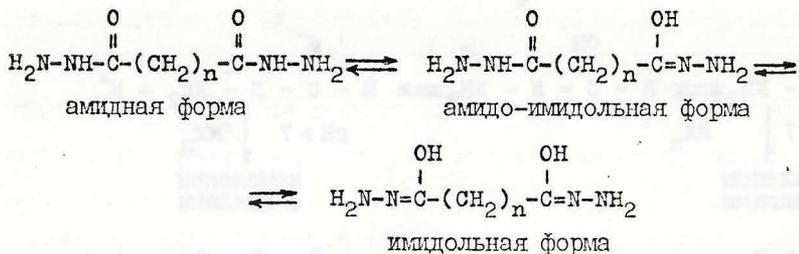
Однако имеющиеся к началу наших исследований литературные данные по изучению строения гидразидов карбоновых кислот свидетельствовали, что в кристаллическом состоянии и в нейтральных или слабощелочных растворах гидразиды существуют в амидной таутомерной форме. Экспериментальные исследования с учетом известных данных о каталитическом действии оснований на прототропные таутомерные превращения органических соединений позволили нам высказать гипотезу о том, что, в зависимости от условий проведения реакции комплексообразования, в частности, от pH среды и от природы органического радикала, гидразиды могут, в принципе, входить во внутреннюю сферу комплексов в двух таутомерных формах, образуя различные металлоциклы в соответствии с общей схемой:



Здесь MX_n - соль соответствующего металла, X - анион. В литературе последних лет, вслед за нашими исследованиями, комплексы, содержащие металлоциклы типа I, часто называют "комплексами типа I", а комплексы, содержащие металлоциклы II, - "комплексами типа II". В дальнейшем мы также будем придерживаться этой терминологии.

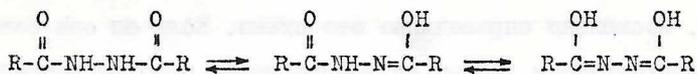
Указанная схема, предложенная нами, требовала экспериментального доказательства. До начала работ, обобщаемых в данной диссертации, было вообще неясно, насколько справедлива эта схема. Если бы она соответствовала действительности, то на ее основе можно было бы разработать методы целенаправленных синтезов координационных соединений различных типов, доказать теми или иными способами вхождение во внутреннюю сферу комплексов различных таутомерных форм гидразилов, охарактеризовать свойства и строение комплексов.

В случае дигидразилов кислот, содержащих две гидразидные группировки, комплексообразующие возможности лигандов, как можно предположить, становятся гораздо богаче по сравнению с гидразидами, имеющими только одну гидразидную группировку. Можно было предположить, что и молекулы дигидразилов способны к таутомерным превращениям, давая амидную, имидольную (имидоалкогольную) и, что также не исключено, "смешанную" амидо-имидольную таутомерные формы:



Как можно было думать, при реакциях дигидразидов с солями металлов в принципе способны участвовать в комплексообразовании либо одна, либо обе гидразидные группировки, причем различных таутомерных форм; к тому же молекула дигидразида могла бы выступать в роли полидентатного или мостикового лиганда. Все это может привести к многообразию типов образующихся комплексов, которые, однако, до начала наших работ не были известны.

Вторичные гидразиды содержат две группы RCONH- и, как можно предположить, для них также в принципе возможны таутомерные превращения, например, по схеме



Эти различные таутомерные формы могли бы при взаимодействии с солями металлов-комплексообразователей также давать комплексы различных типов. Однако до начала наших исследований такие соединения совершенно не были известны.

Несмотря на вышеуказанные довольно богатые возможности гидразидов как лигандов, до начала наших работ химия гидразидных комплексов металлов как таковая практически не существовала. За очень редким исключением не были известны ни способы получения таких соединений, ни их свойства, ни их строение. При этом следует отметить, что некоторые гидразиды обладают эффективными физиологически активными свойствами и уже нашли практическое применение в качестве лечебных

препаратов. Учитывая, что комбинации таких лигандов с металлами-микроэлементами может привести к образованию комплексов, обладающих более эффективными физиологически и биологически активными свойствами, чем исходные лиганд или соль металла сами по себе, можно было думать, что отсутствие интереса к химии гидразидных соединений металлов (если судить по числу публикаций, имевшихся к началу наших исследований) — лишь кажущееся явление. И, действительно, после начала наших работ исследования по химии гидразидных соединений металлов заметно оживились в ряде стран, в НИИ и ВУЗах СССР.

Цель работы. Целью проведенного цикла исследований явилось изучение химии координационных соединений металлов с гидразидами карбоновых кислот. Для этого потребовалось решение следующих основных задач:

1. Разработка способов синтеза координационных соединений металлов с разными классами гидразидов — первичными, вторичными и дигидразидами. Определение оптимальных условий синтеза соединений металлов, содержащих во внутренней сфере различные таутомерные формы гидразидов.
2. Выделение гидразидных соединений металлов всех возможных типов в индивидуальном состоянии; определение состава и изучение свойств синтезированных соединений.
3. Получение обширного экспериментального материала по ИК спектрам поглощения и — в необходимых случаях — по спектрам КР синтезированных соединений, их дейтеропроизводных в широком спектральном диапазоне ($30-4000 \text{ см}^{-1}$). Определение спектральных критериев способов координации гидразидных лигандов в различных таутомерных формах и выяснение по характеру ИК спектров поглощения геометрической конфигурации исследованных соединений.
4. Проведение теоретического анализа нормальных колебаний моделей свободных и координированных в различных таутомерных формах

гидразидов с целью наиболее корректного отнесения колебательных частот, изучения характеристичности колебаний и силовых полей комплексов.

5. Изучение молекулярной и кристаллической структур и решение некоторых стереохимических задач для данного класса соединений методом рентгеноструктурного анализа.

6. Поиски путей практического применения синтезированных и исследованных в данной работе соединений.

Мы положили в основу разработки способов синтеза различных типов гидразидных комплексов металлов идею о возможности вхождения гидразидных лигандов во внутреннюю сферу комплексов в различных таутомерных формах. Это позволило наметить осмысленные заранее пути синтезов как комплексов типа I, так и комплексов типа II, а также подбирать условия для осуществления возможных взаимных переходов между ними.

Научная новизна. На основе идеи о возможности вхождения гидразидных лигандов во внутреннюю сферу комплексов в различных таутомерных формах разработаны способы синтеза координационных соединений самых различных металлов с разнообразными первичными, вторичными гидразидами, дигидразидами. Показано, что, варьируя условия проведения реакций комплексообразования гидразидных лигандов с солями или комплексами металлов, можно выделить соединения двух типов: комплексы (типа I), содержащие во внутренней сфере нейтральные молекулы гидразидных лигандов в амидной таутомерной форме, и комплексы (типа II), содержащие во внутренней сфере депротонированные остатки амидольной таутомерной формы гидразидных лигандов. Предложенными способами синтезированы свыше 300 неизвестных ранее координационных соединений металлов с гидразидными лигандами, а также несколько десятков их дейтеропроизводных. С помощью различных химических, физико-химических и физических методов исследования охарактеризованы свойства выделенных соединений. На основании детальных исследований колебательных спектров (ИК спектры поглощения, лазерные спектры комбинационного

рассеяния), а также данных рентгеноэлектронных спектров и рентгеноструктурных исследований синтезированных соединений выяснена природа той или иной таутомерной формы координированных гидразидов, доказаны способы их координации. Проведен анализ нормальных колебаний моделей комплексов цинка (II) с координированными молекулами формилгидразина, ацетилгидразина в амидной форме и их дейтеропроизводных; моделей комплексов кобальта (III) с депротонированными остатками индольной таутомерной формы бензоилгидразина и дейтеробензоилгидразина; моделей свободного (некоординированного) диформил- и дейтеродиформилгидразина; модели координированного диформилгидразина в депротонированной индольной форме. Вычислены частоты и формы колебаний комплексов, рассчитаны силовые поля молекул свободных и координированных лигандов, исследована характеристичность колебаний. Найдены ИК спектральные критерии способов координирования гидразидов в двух различных таутомерных формах. Обосновано координационно-химическое поведение гидразидов по отношению к соединениям переходных и непереходных металлов и показано, что комплексы типа II образуют самые различные металл-комплексобразователи. Основную роль в образовании металлоцикла играет природа гидразидов. На состав, свойства и строение комплексов типа I существенно влияют как природа центрального атома, так и характер ацидогрупп. Выявлены координационно-химические особенности соединений металлов с гидразидами карбоновых кислот. На основании рентгеноструктурных исследований (расшифрована молекулярная и кристаллическая структуры синтезированных нами 12 комплексов) решен ряд стереохимических задач данного класса координационных соединений.

Практическая ценность работы. Разработанные методы целенаправленных синтезов могут быть использованы (и уже используются) для получения координационных соединений металлов с гидразидными и родственными им лигандами. Найденные спектрохимические критерии идентификации различных таутомерных форм гидразидных лигандов могут приме-

няться (и уже применяются) для выяснения природы той или иной таутомерной формы координированных гидразидных лигандов.

Интерпретация колебательных спектров гидразидных комплексов металлов, проведенная на основании результатов анализа нормальных колебаний моделей свободных и координированных гидразидов, может быть использована при исследованиях колебательных спектров и для выявления структурных особенностей родственных классов соединений. Рассчитанные силовые поля могут оказаться полезными при количественной оценке характеристик химических связей в свободных, координированных гидразидах и в других азот- и кислородсодержащих донорных лигандах.

Ацетил- и бензилгидразиновые комплексы марганца, цинка, кадмия могут быть использованы в качестве биостимуляторов укоренения и роста черенков некоторых древесных растений. Соединения металлов II группы периодической системы с дигидразидами, а также салицилгидразиновые комплексы РЗЭ обладают фунгицидными свойствами и могут быть рекомендованы для лечения грибковых заболеваний ряда сельскохозяйственных культур. Комплексные соединения кобальта и никеля с дигидразидами янтарной, азелаиновой и себаценовой кислот оказывают заметное целебное влияние на сердечно-сосудистую деятельность животных. Ряд гидразидных комплексов металлов и вещества на их основе обладают практически важными специальными свойствами и уже применяются на практике.

Некоторые результаты работы могут быть включены (в ряде случаев уже включены) в лекционные курсы соответствующих специальностей в ВУЗах страны.

Апробация работы. Отдельные разделы работы доложены на X Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Киев, 1969 г.), на XIII Международной конференции по координационной химии (Краков-Закопане, 1970), на XV Международной конференции по координационной химии (Москва, 1973), на III Всесоюзном совещании по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца (Тбилиси, 1974), на I

Всесоюзной конференции по химии урана (Москва, 1974), на Всесоюзных семинарах по применению колебательных спектров к исследованию координационных и неорганических соединений (Москва, 1971, Тбилиси, 1973, Ленинград, 1975, Москва, 1977), на VI Всесоюзном совещании "Физические и математические методы в координационной химии" (Кишинев, 1977), на XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва, 1978), на Всесоюзном совещании "Химия и технология редких и рассеянных элементов" (Ереван, 1978), на II Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Тбилиси, 1980), на XXII Международной конференции по координационной химии (Будапешт, 1982).

Публикации по теме. По теме диссертации опубликовано 97 статей, один обзор, 18 тезисов докладов и получено 4 авторских свидетельства.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, краткого обзора литературных данных, общей справки использованных экспериментальных и вычислительных методов, трех частей (семь глав) с описанием основных результатов оригинальных исследований, заключения и списка цитированной литературы (239 наименований). Диссертация содержит 280 страниц машинописного текста, 113 таблиц и 52 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ЧАСТЬ I. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПЕРВИЧНЫМИ ГИДРАЗИДАМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

ГЛАВА I. Синтез координационных соединений металлов с гидразидами алифатических кислот

При реакциях водных, водно-этанольных или этанольных растворов хлоридов, сульфатов, нитратов, псевдогалогенидов, дитионатов меди(II), цинка, кадмия, марганца(II), железа(II), железа(III), кобальта(II), никеля(II) и гидразидов муравьиной, уксусной, циануксусной и каприновой кислот выделены комплексные соединения $M L_{1n} X_m \cdot n H_2O$, где M - атом

II

указанных металлов, L - молекула гидразида, n = 2 или 3, X = Cl, NO₃, I/2 SO₄, I/2 S₂O₆, NCX (X = S, Se), m = 2 или 3, k = 0, I, 2 или 3. При реакциях водно-этанольных растворов хлоридов, нитратов, тиоцианатов РЗЭ и гидразидов уксусной и каприновой кислот получены соединения $M_4X_3 \cdot nH_2O$, $M_3(NCS)_3$, где M = Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Tm, Lu, X = Cl или NO₃, L - молекула гидразида.

Комплексные соединения металлов с гидразидами муравьиной, уксусной и циануксусной кислот (комплексы типа I) образуются приблизительно в одинаковых условиях - при смешивании водных, водно-этанольных или этанольных растворов солей металлов и гидразидов при комнатной температуре или при нагревании. Для получения комплексов металлов с гидразидом каприновой кислоты требуется кипячение растворов в колбе с обратным холодильником в течение 2-4 часов.

Выяснено влияние природы металла-комплексообразователя и кислотного остатка на состав и свойства гидразидных комплексов металлов. Так, например, хлориды, сульфаты, нитраты и дитионаты марганца, железа, кобальта, никеля образуют с изученными гидразидами соединения состава $M_3X_2 \cdot nH_2O$; медь дает комплексы с двумя молекулами гидразида на один атом металла. Хлориды и нитраты РЗЭ образуют соединения $M_4X_3 \cdot nH_2O$. При реакциях псевдогалогенидов металлов с гидразидами всегда получают комплексы $M_2(NCX)_2$, где M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd. Исключения составляют комплексы $CdL(NCS)_2$, где L - молекула формил-, ацетил- или бензоилгидразина. Тиоцианаты РЗЭ образуют соединения $M_3(NCS)_3$. При реакциях гидразидов муравьиной, уксусной и каприновой кислот с аммиачными комплексами, например, кобальта и никеля, или с простыми солями металлов в щелочной среде не образуются комплексы, содержащие депротонированные имидольные таутомерные формы этих гидразидов (комплексы типа II). Цианацетилгидразин в отличие от указанных гидразидов, в зависимости от условий проведения реакций, может входить во внутреннюю сферу комплексов в двух таутомерных формах, т.е. образует комплексы как типа I ($M(NCAH)_nX_2$, где M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd;

НСАН – молекула цианацетилгидразина; $n = 2$ или 3 ; $X = Cl, 1/2 SO_4, NCS$), так и типа II ($Co(NCS_2CONNH_2)_3$, $Zn(NCS_2CONNH_2)_2$).

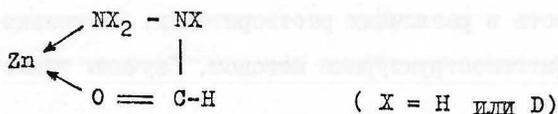
Синтезированные комплексные соединения исследованы ИК спектральным, рентгенографическим, термографическим, магнетохимическими методами; для них определены температуры плавления, молярная электропроводность и растворимость в различных растворителях. Несколько комплексов исследованы рентгеноструктурным методом. Изучены также их биоактивные свойства.

ГЛАВА II. Колебательные спектры (ИК, КР) и строение координационных соединений металлов с гидразидами алифатических кислот

Для определения способов координирования молекул гидразидов муравьиной, уксусной, циануксусной, каприновой кислот и ацидогрупп и изучения строения координационных соединений металлов с указанными гидразидами были исследованы колебательные спектры (ИК, КР) синтезированных соединений и их дейтеропроизводных. Оказалось, что изученные гидразиды являются бидентатными лигандами и образуют металлгидразидные циклы вышеуказанного типа I. На такой способ координации указывает, в частности, понижение частот "амид-I" на $\sim 20-40 \text{ см}^{-1}$, и частот $\nu(NH_2)$ на $\sim 100-200 \text{ см}^{-1}$ в спектрах комплексов по сравнению с аналогичными частотами в спектрах свободных (некоординированных) гидразидов. Нитрат-, сульфат- и дитионат-ионы находятся во внешней сфере, так как в колебательных спектрах найдены полосы и линии соответствующих ионов, но не обнаружены частоты, типичные для координированных нитрато-, сульфато- и дитионато-групп. Группы $NCS^-(X = S, Se)$, напротив, находятся во внутренней сфере и связаны с атомами металлокомплексобразователей через атомы азота: $\nu(CN) \approx 2080-2100 \text{ см}^{-1}$, $\nu(CS) \approx 780-800 \text{ см}^{-1}$, $\nu(CSe) \approx 610-620 \text{ см}^{-1}$.

Анализ нормальных колебаний координированного формил- и дейтероформилгидразина. Предварительное отнесение основных колебательных частот, найденных в ИК спектрах поглощения и в лазерных спектрах КР син-

тезированных соединений, проводили на основании рассмотрения смещений полос поглощения и линий КР при дейтерировании по связям $\text{NH} \rightarrow \text{ND}$ с учетом обычных интервалов групповых характеристических частот. Для наиболее корректного отнесения колебательных частот был проведен приближенный анализ нормальных колебаний моделей фрагмента комплексов



содержащего одну молекулу координированного формилгидразина (такой же анализ нормальных колебаний был нами проведен и для координированного ацетил- и дейтероацетилгидразина).

Валентные колебания $\nu(\text{NH})$ и $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ практически характеристичны для связей NH групп NH и NH_2 соответственно. Симметричное валентное колебание группы NH_2 уже не вполне характеристично по форме для связей NH аминогруппы, поскольку в это колебание определенный вклад вносит деформация угла HNH . В остальных колебаниях координированного формилгидразина участвует в той или иной мере целая совокупность координат. Интересно отметить, что, в отличие от координированного ацетилгидразина, в колебание "амид-I" большой вклад вносят изменение связи CN и деформации углов HCO и HCN . Существенно деформируются углы HCO и HCN и в колебаниях, которые относятся к деформациям металлоцикла. Очевидно, подобное сильное взаимодействие колебаний, наблюдающееся в случае модели координированного формилгидразина, в отличие от координированного ацетилгидразина, обусловлено влиянием концевых атомов водорода и изменением соответствующих силовых констант.

Как и следовало ожидать, координированный формилгидразин не имеет чисто валентных (по форме) колебаний цинк-азот и цинк-кислород. В эти колебания вносят вклад деформации углов металлоцикла.

Сравнение спектров формилгидразиновых и ацетилгидразиновых

комплексов цинка в области $400-650 \text{ см}^{-1}$ показывает, что частоты $\nu(\text{ZnN})$ и $\nu(\text{ZnO})$ в спектре формилгидразинового комплекса лежат на $\sim 40-50 \text{ см}^{-1}$ выше. Силовые константы связей ZnN и ZnO координированного формилгидразина ($5,75$ и $4,30 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ соответственно) также несколько повышены по сравнению с силовыми константами указанных связей координированного ацетилгидразина ($4,75$ и $2,40 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

На основании полученных результатов дана интерпретация колебательных спектров координационных соединений металлов с первичными гидразидами алифатических кислот типа I.

Для изучения молекулярной и кристаллической структур координационных соединений металлов с первичными гидразидами алифатических кислот, а также для получения независимых данных о способах координации гидразидных лигандов другим методом были проведены рентгеноструктурные исследования монокристаллов синтезированных нами соединений $\text{Co}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$, $\text{Zn}(\text{AH})_3\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NCAH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{PH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{BtH})_2(\text{NCS})_2$, где FH^- , AH^- , NCAH^- , PH^- и BtH^- - молекулы гидразидов муравьиной, уксусной, циануксусной, пропионовой и масляной кислот соответственно.

Структура комплекса $\text{Co}(\text{HCONHNH}_2)_2(\text{NCS})_2$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,89$, $b = 6,85$, $c = 10,05 \text{ \AA}$; $\beta = 95,36^\circ$; $V = 541,2 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{в.м.}} = 1,812 \text{ г/см}^3$; $Z = 2$; пр.гр. $P2_1/c$, $\mu = 20,06 \text{ см}^{-1}$.

Дискретные молекулы состава $\text{Co}(\text{HCONHNH}_2)_2(\text{NCS})_2$ располагаются в структуре по центрам симметрии и связаны друг с другом системой водородных связей. Координационный октаэдр атома кобальта образован двумя парами атомов кислорода и азота хелатных молекул формилгидразина и двумя атомами азота изотиоцианатных групп. Комплексные молекулы имеют строение типа TTT (транс-0, транс- N(2), транс- N_{NCS}). Наиболее существенное искажение октаэдра происходит за счет уменьшения внутрциклического угла O-Co-N до $77,87^\circ$. Трансрасположенные по отношению друг к другу изотиоцианатные группы образуют с атомом кобальта

та угол $167,9^\circ$. Металл-гидразидные циклы — плоские. Межатомные расстояния Co—O, Co—N и Co—N группы NCS^- составляют 2,147, 2,155, 2,075 Å соответственно; расстояния N—C и C—S в изотиоцианатных группах равны 1,152 и 1,639 Å соответственно; угол N—C—S равен $178,8^\circ$.

В образовании водородных связей между молекулами в структуре принимают участие атомы водорода и кислорода группы NH, NH_2 , CO и атомы серы изотиоцианатных групп.

Строение комплекса $\text{Cd}(\text{HCONHNH}_2)(\text{NCS})_2$. При реакциях тиоцианата кадмия с формилгидразином, в зависимости от соотношения реагирующих веществ, были получены комплексы состава $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$ и $\text{Cd}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$. Изучение свойств и колебательных спектров этих соединений показало, что в комплексе $\text{Cd}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$ молекулы формилгидразина координированы по типу I; группы NCS^- также непосредственно связаны с атомом кадмия через атомы азота, т.е. данное соединение аналогично другим формилгидразиновым комплексам $\text{M}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) имеет октаэдрическое строение. ИК и КР спектры комплекса $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$ сильно отличаются от спектров соединений $\text{M}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$). В спектрах (ИК, КР) данного комплекса кадмия наблюдается сильное расщепление большинства полос поглощения и линии КР. Так, например, полосы поглощения и линии КР $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ расщеплены на 4–6 и на 3–4 компонента соответственно. Поэтому для определения способов координации молекул формилгидразина и тиоцианатогрупп и изучения строения комплекса было проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединения $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$.

Комплекс кристаллизуется в виде белых кристаллов, принадлежащих к ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 17,58$; $b = 17,12$; $c = 8,96$ Å; $Z = 12$; пр. гр. $\text{P2}_1^2\text{P2}_1$. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$ показало, что они имеют кар-

касное строение с октаэдрическими кадмиевыми узлами. Имеются три независимых кадмиевых узла. Структурные функции молекул формилгидразина различны: две из них выступают в роли мостика между атомами кадмия, а третья - выполняет циклическую функцию (координация по типу I). Тиоцианатные группы - мостиковые. Октаэдрическая координация кадмиевых узлов образуется по разному. Первый октаэдр образован атомами азота, четыре из которых принадлежат мостиковым группам NCS^- , а два - мостиковым молекулам формилгидразина. Координационный многогранник значительно искажен. Второй октаэдр образован тремя атомами азота - двух мостиковых групп NCS^- и циклического формилгидразина - и тремя атомами кислорода формилгидразиновых молекул. Октаэдр значительно искажен. Третий октаэдр образован шестью атомами серы от мостиковых групп NCS^- .

Таким образом, комплекс $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$ имеет полимерное строение $\{\text{Cd}_3(\text{FH})_3(\text{NCS})_6\}_n$.

Структура комплекса $\underline{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CONHNH}_2)_3\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}}$. Параметры решетки: $a = 9,14$, $b = 10,28$, $c = 20,83 \text{ \AA}$; $\alpha = 83,50$, $\beta = 81,51$, $\gamma = 93,63^\circ$; $v = 1916,7 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{выч.}} = 1,706 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$; пр. гр. $\text{P}\bar{1}$; $\mu = 15,7 \text{ см}^{-1}$.

Кристаллы $\text{Zn}(\text{АН})_3\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, где АН - молекула ацетилгидразина, построены из дискретных катионов $[\text{Zn}(\text{АН})_3]^{2+}$, анионов $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ и молекул кристаллизационной воды. В элементарную ячейку триклинной решетки входят четыре формульные единицы и, следовательно, независимая часть (половина) ячейки содержит: два различных катиона - $[\text{Zn}(1)(\text{АН})_3]^{2+}$ и $[\text{Zn}(2)(\text{АН})_3]^{2+}$, два различных аниона $-(\text{S}_{2(1-2)}\text{O}_6)^{2-}$ и $(\text{S}_{2(3-4)}\text{O}_6)^{2-}$ и пять молекул кристаллизационной воды. Как оба независимых катиона, так и оба независимых аниона близки по строению. В обоих комплексных катионах атомы $\text{Zn}(1)$ и $\text{Zn}(2)$ окружены тремя молекулами ацетилгидразина с образованием трех пятичленных металлгидразидных циклов типа I. Координационный полиэдр каждого атома цин-

ка - неправильный октаэдр, искажения которого определяются замыкани-ем лиганда в пятичленный металлоцикл. Гидразидные металлоциклы - плоские, сумма внутривеличных углов практически равна 540° . В каждом комплексном катионе один металлоцикл лежит в экваториальной плоскости, а два других - почти перпендикулярны экваториальной плоскости.

Межатомные расстояния Zn(I) - N находятся в интервале 2,143-2,191 Å; Zn(2) - N - 2,139-2,173 Å; Zn(I) - O - 2,097-2,140 Å; Zn(2) - O - 2,082-2,129 Å; среднее значение расстояний N-N составляет 1,418 Å; N-C - 1,325 Å; C-O - 1,224 Å; C-C - 1,551 Å. Эти расстояния указывают на двойной характер связи CO и полуторный - связи NC. Расстояния сера-сера в $S_2O_6^{2-}$ равны 2,112 и 2,135 Å. Расстояние сера-кислород в среднем равно 1,443 Å. Каждый атом серы в обоих ионах $S_2O_6^{2-}$ имеет тетраэдрическое окружение из трех атомов O и второго атома S.

Молекулы кристаллизационной воды располагаются в структуре между катионами и анионами и с помощью широкой сети водородных связей объединяют катионы и анионы в каркас, стабилизируя структуру.

Структура комплекса $Co(NCS_2CONHNH_2)_2(NCS)_2$. Параметры элементарной ячейки: $a = 8,24$, $b = 23,45$, $c = 8,62$ Å; $\beta = 116,26^\circ$; $v = 1494,4$ Å³; $d_{\text{внч.}} = 1,659$ г/см³; $Z = 4$; пр.гр. $P2_1/n$; $\mu = 14,78$ см⁻¹.

Структура комплекса построена из дискретных молекул состава $Co(NCS_2CONHNH_2)_2(NCS)_2$, связанных друг с другом системой водородных связей, в образовании которых принимают участие все атомы водорода группы NH и NH₂, атомы серы изотиоцианатных групп и атомы азота цианогрупп. Атом кобальта имеет октаэдрическую координацию. Молекулы цианацетилгидразина образуют с атомом кобальта обычные металл-гидразидные циклы типа I. Изотиоцианатные группы являются почти линейными, но не расположены относительно связей Co-N вдоль одного направления, так как углы Co-N-C равны 169,7 и 159,3°. Цианогруппы гидразида находятся в цис-положении относительно соответствующих карбониль-

ных групп. Взаимное расположение моно- и бидентатных лигандов по вершинам октаэдра определяет его принадлежность к типу ЦЦЦ (чис-0, чис- $N(2)$, чис- N_{NCS}), для которого характерно отсутствие локальных элементов симметрии, расположение в структуре в общей позиции и, следовательно, максимальная конформационная гибкость комплексной молекулы в целом. Особенностью данной структуры является обратный порядок величин длин связей $Co-O$ и $Co-N(2)$ в обоих металлоциклах. Межатомные расстояния $Co-O$ и $Co-N(2)$ соответственно равны 2,239, 2,136 и 2,132, 2,203 Å; углы $O-Co-N(2)$ равны 75,53 и 75,03°. Расстояния $Co-N_{NCS}$ равны 2,04 и 2,03 Å; расстояния $N-C$ и $C-S$ в изотиоцианатных группах равны 1,156, 1,154 и 1,639, 1,629 Å соответственно.

ГЛАВА III. Синтез координационных соединений металлов с гидразидами ароматических кислот

При синтезе координационных соединений металлов с бензоилгидразином было обнаружено, что при реакциях солей металлов с указанным гидразидом получают комплексы $M(BH)_nX_2 \cdot mH_2O$ ($M = Cu, Mn, Fe, Co, Ni$; $X = Cl, Br, I, NO_3, I/2 SO_4, CH_3COO$; $BH = C_6H_5COHNHNH_2$; $n = 2$ или 3 ; $m = 0, 1, 2$), содержащие нейтральные молекулы бензоилгидразина; комплексы растворимы в воде и являются двух- или трехионными электролитами в водных растворах. При взаимодействии же бензоилгидразина с аммиачными или этилендиаминными комплексами металлов образуются соединения, в которых отсутствуют ацидогруппы и содержатся отрицательно заряженные депротонированные остатки бензоилгидразина.

Таким образом, оказалось, что реакции различных солей, например кобальта и никеля, с бензоилгидразином приводят к неодинаковым продуктам. Эти различия в комплексообразовании бензоилгидразина (и вообще гидразидов) можно объяснить на основании высказанных нами гипотез (см. "Актуальность проблемы") о возможности вхождения гидразидов во внутреннюю сферу комплексов в двух таутомерных формах. Действитель-

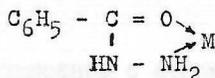
но, так как в нейтральной или слабощелочной среде бензоилгидразин находится в амидной таутомерной форме, то при реакциях с солями металлов будут образовываться комплексы



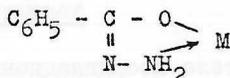
содержащие эту форму во внутренней сфере. При реакциях же бензоилгидразина с аммиачными комплексами металлов, например, кобальта, среда подщелачивается за счет выделения аммиака, что способствует переходу бензоилгидразина из амидной в имидольную таутомерную форму. Образовываемая имидольная форма в слабощелочной среде в виде депротонированного остатка вступает в реакцию комплексообразования



Согласно этим гипотезам, строение внутренней сферы комплексов обоего типа должно быть различно:



(тип I)



(тип II)

Если эти гипотезы справедливы, то можно было ожидать, что комплексы, содержащие циклы типа II могут быть получены не только при реакциях бензоилгидразина с аммиачными комплексами металлов, но и при взаимодействии бензоилгидразина и с солями MX_2 , если только проводить реакцию в щелочной среде.

Для проверки вышеуказанных гипотез были изучены на примерах соединений кобальта и платины условия образования комплексов обоего типа, ИК спектры поглощения и рентгеноэлектронные спектры соединений и их дейтеропроизводных. Оказалось, что при проведении реакций бензоилгидразина с хлоридом кобальта в щелочной среде образуется комплекс, идентичный соединению, полученному при реакции бензоилгидразина с $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Если в комплексе $[Co(C_6H_5CONHNH_2)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ бензоилгидразин присутствует в амидной форме, а в $Co(C_6H_5CONNH_2)_3$ - в имидольной, то

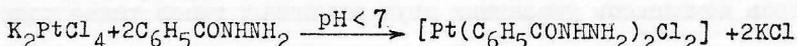
можно ожидать, что в щелочной среде соединение $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно перевести в $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_3$ (происходит окисление $\text{Co}(\text{II})$ в $\text{Co}(\text{III})$: для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\mu = 4,80$ М.Б., а комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_3$ диамагнитен). Наоборот, в растворах соляной кислоты комплекс $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_3$ может переходить в $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_3]\text{Cl}_3$. Эти предположения были подтверждены экспериментально.

Результаты исследования ИК спектров поглощения и рентгеноэлектронных спектров комплексов указанных двух различных типов также подтвердили высказанные предположения. Во-первых, ИК спектры соединений обоих типов оказались резко различными, что само по себе свидетельствует о различном строении лигандов в обоих случаях. Во-вторых, в спектрах комплексов первого типа обнаружены полосы "амид-I", смещенные на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область по сравнению с частотой некоординированного бензоилгидразина. В спектрах же комплексов второго типа полосы "амид-I" не обнаружены. В-третьих, в спектрах комплексов второго типа найдены интенсивные полосы поглощения около $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектрах комплексов первого типа. Эти полосы не смещаются при дейтерировании и с учетом их положения и интенсивности могут быть отнесены к преимущественно валентным колебаниям обычных связей $\text{C}-\text{O}$. Частота около $\sim 1604 \text{ см}^{-1}$ в спектре $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_3$ может быть отнесена к преимущественно валентным колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{N}$.

Значение энергии связи электронов $\text{N}1s$ в свободном (некоординированном) бензоилгидраazine равно $400,4$ эв, а в комплексе $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $400,9$ эв, что доказывает образование связи $\text{Co}-\text{N}$, в которой атом азота первичной аминогруппы выступает донором электронной плотности. В РЭС $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_3$ наблюдается одна, но широкая линия $\text{N}1s$, указывающая на явную неэквивалентность атомов азота. Разложение этой линии на две составляющие дает

следующие значения $N1s$: 401,1 и 399,2 эв. Значение $N1s$ 399,2 эв в комплексе, естественно, связано с существованием группы $-C=N$, а величина $N1s - 401,1$ эв относится к N координированной аминогруппы.*/

Предположения об образовании комплексов двух типов были экспериментально подтверждены и при исследованиях бензоилгидразиновых комплексов платины(II). При взаимодействии хлороплатинита калия с бензоилгидразином, в зависимости от условий проведения реакции, образуются комплексы двух различных типов:



При этом для соединений платины(II), как и для комплексов кобальта, оказалось возможным осуществить взаимные переходы:



Эти результаты в дальнейшем были экспериментально подтверждены при исследовании комплексных соединений различных металлов с гидразидами оксибензойной и метоксибензойной кислот, для которых удалось синтезировать и исследовать комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере как амидные, так и депротонированные имидольные формы этих гидразидов, а также удалось осуществить взаимные переходы комплексов обоого типа.

При взаимодействии галогенидов, сульфатов, нитратов, тиоцианатов, дитионатов меди(II), цинка(II), кадмия(II), марганца(II), кобальта(II), никеля(II), платины(II) и уранила с изомерами окси- и метоксибензоилгидразина в нейтральной или слабокислой среде получены комплексные соединения $ML_2X_2 \cdot nH_2O$ ($M = Cu, Zn, Cd$; $X = Cl, I/2 SO_4$), $ML_3X_2 \cdot nH_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$; $X = Cl, Br, I/2 SO_4, I/2 S_2O_8$), $ML_2(NCS)_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd$), ML_4Cl_3 , $ML_3(NCS)_3$ ($M = Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Tm, Lu$), PtL_2X_2 ($X = Cl, Br$), $UO_2L_3X_2$ ($X = Cl, NO_3$), где L -

молекула орто-, мета- и параизомеров окси- или метоксибензоилгид-

*/ Рентгеноэлектронные исследования здесь и далее проведены проф. В.И.Нефедовым и Я.В.Салынем, за что автор приносит им благодарность.

разина. Получены также комплексные соединения $M(BH)_2(NO_2)_2$ ($M = Zn, Cd$), $Pt(BH)_2Cl_2$, $Pt(BH)(NCS)_2 \cdot nH_2O$, $Zn(BH)_3Cl_2 \cdot 3H_2O$, $M(BH)_2Cl_2$ ($M = Hg, Cd$), где BH - молекула бензоилгидразина. В указанных соединениях присутствуют амидные таутомерные формы гидразидов.

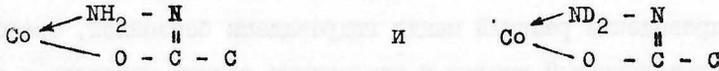
При проведении реакций между гидразидами бензойной, оксибензойной и метоксибензойной кислот и различными солями металлов в слабощелочной среде синтезированы соединения, содержащие во внутренней сфере депротонированные остатки имидольной формы указанных гидразидов, т.е. комплексы типа II. Состав этих соединений соответствует формулам $M(L-H)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Cu, Zn, Cd, Ni, Pt$), $M(L-H)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Co, PZn$), где L - молекула указанных гидразидов. Синтезированные соединения изучены различными физико-химическими методами исследования. Для некоторых комплексов изучены молекулярная и кристаллическая структуры. Ряд соединений проверен на биологическую активность.

ГЛАВА IV. Колебательные спектры (ИК, КР) и строение координационных соединений металлов с гидразидами ароматических кислот

Как следует из предыдущей главы, бензоилгидразин, оксибензоилгидразин и метоксибензоилгидразин, в зависимости от условий проведения реакций, могут входить во внутреннюю сферу комплексов в двух таутомерных (в амидной и депротонированной имидольной) формах. Для определения способов координирования молекул указанных гидразидов в различных таутомерных формах и ацидогрупп, а также изучения строения комплексов были исследованы ИК спектры поглощения синтезированных соединений и некоторых их дейтероаналогов. Для изучения молекулярной и кристаллической структур координационных соединений металлов с первичными гидразидами ароматических кислот проведены рентгеноструктурные исследования монокристаллов некоторых соединений.

Анализ нормальных колебаний координированного бензоилгидразина в депротонированной имидольной форме. С целью проведения более деталь-

ного отнесения частот колебаний в спектрах комплексов металлов с депротонированной таутомерной формой гидразидов мы приближенно рассчитали частоты и формы нормальных колебаний, а также оценили силовые константы моделей фрагментов комплексов:



За основу были взяты колебательные частоты, найденные в ИК спектрах поглощения бензоилгидразиновых недеитерированных и дейтерированных комплексов кобальта (III).

Особый интерес представляют "валентные" колебания связей C-O и C=N, наличие частот которых в ИК спектрах является критерием присутствия в комплексах молекул гидразидов в депротонированной имидольной форме. Без расчетов форм колебаний нельзя было решить, относится ли полоса поглощения около 1347 см^{-1} к колебаниям связей C-O, или она отвечает более сложному колебанию с участием других связей и углов. Проведенный анализ показал, что "валентные" колебания связей C-O и C=N не строго характеристичны по форме для этих связей.

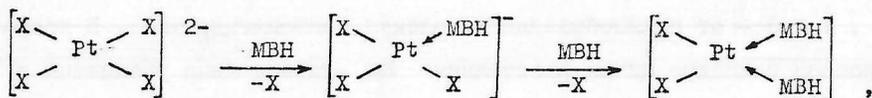
На основании полученных результатов дана интерпретация колебательных спектров соединений металлов с бензоилгидразином, оксибензоилгидразином и метоксибензоилгидразином типа II.

Исследования колебательных спектров комплексных соединений ML_nX_m , где M = Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Ni, PЗЭ, UO_2 , L - молекула гидразидов бензойной, оксибензойной или метоксибензойной кислот, n = 2, 3 или 4, X = Cl, Br, NO_2 , NCS, $1/2 \text{ SO}_4$, $1/2 \text{ S}_2\text{O}_6$, m = 2 или 3 показали, что молекулы этих гидразидов координированы по типу I. Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ являются внешнесферными ионами. Следовательно, соединения $[\text{ML}_3]\text{X}_2$ имеют октаэдрическое строение.

На основании изучения ИК спектров поглощения ($30\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) соединений платины (II) и их дейтероаналогов установлено, что в комплексах $\text{Pt}(\text{MBN})_2\text{X}_2$ молекулы изомеров метоксибензоилгидразина, независимо

от места присоединения метоксигруппы к ароматическому ядру, выступают в роли монодентатных лигандов, связанных с атомом платины(II) через атом азота первичной аминогруппы. Хлоро- и бромолиганды также находятся во внутренней сфере: $\nu(\text{PtCl}) \approx 320-342$, $\nu(\text{PtBr}) \approx 220-248 \text{ см}^{-1}$.

Исходя из метода синтеза можно предположить, что соединения имеют цис-конфигурацию, поскольку транс-влияние хлоро- и бромолигандов больше транс-влияния аминогруппы, так что реакции замещения, видимо, протекают по схеме:



где $\text{X} = \text{Cl}$ или Br . В пользу цис-конфигурации комплексов свидетельствуют данные ИК спектров: полосы $\nu(\text{PtX})$ расщеплены на два компонента.

На основании изучения колебательных спектров (ИК, КР) комплексов $\text{ML}_2(\text{NCS})_2$ и их дейтероаналогов установлено, что группы NCS^- непосредственно связаны с центральными атомами через атомы азота и находятся либо в цис-, либо в транс-положении друг к другу. Частоты $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ групп NCS^- обнаружены соответственно около $\sim 2080-2100$ и $\sim 780-800 \text{ см}^{-1}$. Для соединений, в спектрах которых присутствуют синглетные полосы поглощения и линии КР $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$, предположено транс-положение двух групп NCS^- в октаэдрически построенных комплексах. В соединениях, в спектрах которых наблюдается расщепление (на два компонента) полос поглощения и линий КР $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$, группы NCS^- находятся, по-видимому, в цис-положении друг к другу. Эти предположения нашли подтверждение в рентгеноструктурных исследованиях ряда комплексов $\text{ML}_2(\text{NCS})_2$, где $\text{M} = \text{Co}$ или Zn , L - молекула гидразидов алифатических или ароматических кислот.

Структура комплекса $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2)_2(\text{NO}_2)_2$. Кристаллы данного соединения принадлежат к триклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 8,86$, $b = 9,97$, $c = 12,11 \text{ \AA}$; $\alpha = 70,90$, $\beta = 69,01$,

$\chi = 69,77^\circ$; $z = 2$; пр. гр. $P\bar{1}$.

В кристаллах $Zn(C_6H_5CONHNH_2)_2(NO_2)_2$ цинк имеет не обычную октаэдрическую, а восьмивершинную координацию в форме искаженной двухшапочной призмы. Молекулы бензоилгидразина образуют почти плоские металлоциклы вышеуказанного типа I. Нитрогруппы также выполняют циклическую функцию - связаны с атомом цинка через атомы кислорода. Атомом цинка координированы два атома азота от бензоилгидразина и шесть атомов кислорода, из них четыре - от бидентатно-циклических групп NO_2^- , а два - от циклообразующих молекул бензоилгидразина. В координационном полиэдре цинка расстояния Zn-лиганд явно увеличены и неравноценны. Ослабление связей как Zn-O (2,32-2,54 Å), так и Zn-N (2,38, 2,40 Å) можно, по-видимому, объяснить наличием в полиэдре четырех металлоциклов (двух пятичленных и двух четырехчленных) и, следовательно, увеличением координационного числа центрального атома. В четырехчленных металлоциклах валентные углы при атоме металла ($51,0, 50,7^\circ$) значительно меньше, чем при атоме металла в случае пятичленных металлоциклов ($65,2, 66,2^\circ$). Найденные межатомные расстояния и углы во фрагменте $Zn \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} N ((N-O)_{ср} I,25 \text{ Å}, (O-N-O)_{ср} III,6^\circ)$ лишь незначительно отличаются от соответствующих параметров (I,24, II5,4 Å) для иона NO_2^- .

Структура комплекса $Cd(C_6H_5CONHNH_2)(NCS)_2 \cdot H_2O$ */ Кристаллы данного комплекса принадлежат к ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,89$, $b = 13,26$, $c = 12,21 \text{ Å}$; $V = 1277,94 \text{ Å}^3$; $d_{рент.} = 1,90 \text{ г/см}^3$; пр. гр. $Pca2_1$; $z = 4$.

В кристаллах атомы кадмия соединены в бесконечной цепи двойными мостиковыми группами NCS^- . Молекулы бензоилгидразина координированы по типу I, достраивая координационный полиэдр кадмия до искаженного октаэдра. Межатомные расстояния в октаэдрах $CdS_2N_2N_{NH_2}O$ имеют сле-

*/Рентгеноструктурное исследование данного комплекса проведено проф. Г.В.Цинцадзе, за что автор выражает ему благодарность.

дующие значения: Cd-S_1 2,646, Cd-S_2 2,698, $\text{Cd-N}_{(\text{NCS})_1}$ 2,308, $\text{Cd-N}_{(\text{NCS})_{II}}$ 2,297, $\text{Cd-N}_{\text{NH}_2}$ 2,392, Cd-O 2,168 Å. Расстояния в мостиковых группах NCS^- : N-C 1,322, 1,333 Å; C-S 1,512, 1,519 Å. Линейные группы NCS^- (угол $\text{NCS} = 175^\circ$) находятся в цис-положении друг к другу под углом $93,34^\circ$. Молекулы воды находятся во внешней сфере комплекса и с атомами серы тиоцианатных групп образуют систему водородных связей.

Структура комплекса $\text{Co(m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2)_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,71$, $b = 8,32$, $c = 9,58$ Å; $\alpha = 101,47$, $\beta = 107,23$, $\gamma = 108,01^\circ$; $v = 528,3$ Å³; $d_{\text{внч.}} = 1,608$ г/см³; $Z = 1$; пр.гр. $\text{P}\bar{1}$, $\mu = 10,80$ см⁻¹.

Структура данного соединения построена из дискретных молекул состава $\text{Co(m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2)_2(\text{NCS})_2$, объединенных системой водородных связей с участием атомов водорода групп OH , NH , NH_2 гидразида, молекул воды, не входящей в координационную сферу комплекса, и атомов серы изотиоцианатных групп. Атом кобальта находится в центре симметрии и его координационный полидр, образованный атомами кислорода и азота двух хелатных молекул оксибензоилгидразина (координация по типу I) и атомами азота изотиоцианатных групп, имеет транс-октаэдрическое (ТТТ) строение. (транс-О, транс- N(2), транс- N_{NCS}). Основной вклад в искажение октаэдра вносит уменьшение угла O-Co-N (2) в металл-гидразидных циклах до $76,40^\circ$. Изотиоцианатные группы образуют с атомом кобальта почти линейную систему, характеризуемую углами $\text{Co-N-C} = 170,9^\circ$ и $\text{N-C-S} = 178,8^\circ$. Межатомные расстояния Co-O , Co-N (2) соответственно равны 2,092 и 2,179 Å. Расстояния Co-N_{NCS} , N-C (NCS), C-S равны 2,103, 1,152 и 1,645 Å соответственно. В молекуле метаоксибензоилгидразина можно выделить две плоские системы: окружение атома C(I) гидразидной группировки (C(I)ONHNH_2) и бензольное кольцо, повернутые взаимно на угол $14,0^\circ$. Гидроксильная группа гидразида расположена в плоскости бензольного кольца и в комплексе-образовании участия не принимает.

ГЛАВА V. Синтез, свойства и строение координационных соединений
цинка, кадмия и ртути(II) с изомерами нитробензоилгидразина

В работе синтезированы комплексы состава $Zn(o-NBH)_2Cl_2$, $Zn(m-NBH)_2Cl_2$, $Zn(p-NBH)_2Cl_2$, $M(o-NBH)Cl_2$ ($M= Zn, Cd, Hg$), $Hg(M-NBH)Cl_2$, $M(M-NBH)_2Cl_2$ ($M = Zn, Cd$), $M(p-NBH)_2Cl_2$ ($M = Zn, Cd$), $M(o-NBH)_2X_2$ ($M= Zn, Cd$; $X = NCS, NO_2$), $M(M-NBH)_2X_2$ ($M= Zn, Cd$; $X = NCS, NO_2$), $M(p-NBH)_2X_2$ ($M= Zn, Cd$; $X = NCS, NO_2$), где $o-NBH$, $m-NBH$, $p-NBH$ - соответственно орто-, мета- и пара- $O_2NC_6H_4CONHNH_2$. Показано, что комплексы нитрита кадмия с изомерами нитробензоилгидразина изоструктурны. Изоструктурными оказались также комплексы нитрита цинка с бензоилгидразином и мета-нитробензоилгидразином. Обнаружено, что для комплексов хлоридов цинка, кадмия и ртути термическая устойчивость возрастает в ряду $Hg < Zn < Cd$. В свою очередь, на термическую устойчивость влияет и расположение нитрогрупп в бензольном радикале. В частности, комплексы с орто-нитробензоилгидразином отличаются повышенной термической устойчивостью.

На основании изучения ИК спектров поглощения нитробензоилгидразиновых комплексов и их дейтероаналогов, установлено, что молекулы изомеров нитробензоилгидразина координируются с атомами металлов по типу I. В ИК спектрах поглощения комплексов $M(o-NBH)_2(NCS)_2$, $M(m-NBH)_2(NCS)_2$, где $M= Zn$ или Cd и $Zn(m-NBH)_2(NCS)_2$ частоты $\nu(CN)$ и $\nu(CS)$ обнаружены в области $\sim 2090-2100$ и $\sim 780-800$ cm^{-1} соответственно. Это позволяет заключить, что группы NCS^- непосредственно связаны с атомами металлов через атомы азота. Полосы $\nu(CN)$ и $\nu(CS)$ синглетны, следовательно, группы NCS^- находятся в транс-положении друг к другу при октаэдрическом строении соединений.

Структура комплекса $Zn(M-O_2NC_6H_4CONHNH_2)_2(NCS)_2$. Комплекс кристаллизуется в виде светло-желтых кристаллов. Параметры решетки: $a = 10,02$, $b = 13,76$, $c = 7,90$ Å; $\gamma = 100,0 \pm 0,5^\circ$; $d_{изм.} = 1,69$ г/см³; $d_{рентг.} = 1,68$ г/см³; $z = 2$; пр. гр. $P2_1/b$.

Основными структурными единицами в кристалле является центросимметричные молекулы $Zn(M-NBH)_2(NCS)_2$; кристаллы относятся к классу островных молекулярных структур. Координационный многогранник цинка - слегка искаженный октаэдр. Две изороданогруппы занимают транс-позиции. Связь групп NCS^- с атомом цинка осуществляется через атом азота. Мета-нитробензоилгидразин выступает в роли бидентатного лиганда, образуя связи с центральным атомом через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы (тип I); нитрогруппы в координации не участвуют. Среднее значение длины связи $Zn-N$, равное $2,15 \text{ \AA}$, близко к обычно наблюдаемому в соединениях цинка. Расстояние $Zn-O$ существенно не отличается от среднего расстояния $Zn-N$. Искажение координационного многогранника металла проявляется, в основном, в отклонении углов между связями от значения 90° в идеальном октаэдре, что приводит к неравноценности ребер октаэдра. Плоскость, образованная атомом металла и четырьмя атомами (два атома азота и два атома кислорода) гидразидных групп мета-нитробензоилгидразина, представляет собой незначительно искаженный прямоугольник с различием между диагоналями, равным $0,12 \text{ \AA}$, и, следовательно, неравными сторонами. Среднее значение длины связи $N-O$ равно $1,25 \text{ \AA}$; валентный угол ONO равен $122,5^\circ$. Строение изотиоцианатной группы NCS^- такое же, как и в кристаллах других комплексных соединений. В целом упаковку комплексных молекул $Zn(M-NBH)_2(NCS)_2$ в кристалле можно описать условно как "слоистую".

ЧАСТЬ II. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ВТОРИЧНЫМИ ГИДРАЗИДАМИ

ГЛАВА VI. Синтез, свойства и строение координационных соединений металлов с диформил-, диацетил- и дибензоилгидразином

Диформилгидразин $HCONHNHCONH$, диацетилгидразин $CH_3COHNHNOCH_3$ и дибензоилгидразин $C_6H_5CONHNHCOOC_6H_5$ являются вторичными симметричными гидразидами. Указанные гидразиды имеют четыре потенциальных до-

норных центра: два атома азота групп NH и два атома кислорода карбонильных групп. Кроме того, можно предположить, что аналогично первичным гидразидам вторичные гидразиды также способны к таутомерным превращениям (см. "Актуальность проблемы") и в принципе каждая из таутомерных форм могла бы в подходящих условиях выступать в роли лиганда, независимо от того, какая из них наиболее устойчива в свободном состоянии. Однако при реакциях различных солей марганца (II), кобальта (II), никеля (II), цинка и кадмия с диформил-, диацетил- и дибензоилгидразином в нейтральной или слабощелочной среде нам не удалось выделить какие-либо соединения, несмотря на варьирование условий проведения реакций.

Комплексы типа II. При взаимодействии солей металлов (хлориды, сульфаты, тиоцианаты) с диформил-, диацетил- и дибензоилгидразином в слабощелочной среде ($\text{pH} \approx 8-10$) выделены комплексные соединения, состав которых соответствует формулам $\text{M}(\text{HCONNOCH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{CH}_3\text{CONNOCSCH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONNOCC}_6\text{H}_5) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $n = 1, 5; 2$), $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CONNOCSCH}_3)$, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONNOCC}_6\text{H}_5)$. Указанные соединения практически нерастворимы в воде и обычных органических растворителях, что обычно характерно для внутрикомплексных соединений металлов с гидразидами (комплексы типа II). Во всех синтезированных соединениях отсутствуют ацидогруппы (Cl^- , SO_4^{2-} , NCS^-) и содержатся дважды депротонированные (отрицательно заряженные) остатки диформил-, диацетил- и дибензоилгидразина.

В ИК спектрах поглощения синтезированных комплексов присутствуют полосы $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$, не наблюдаемые в спектрах некоординированных вторичных гидразидов. В области $\sim 3050-3500 \text{ см}^{-1}$ в спектрах всех комплексов, за исключением безводных соединений, присутствуют широкие сложные полосы поглощения валентных колебаний молекул воды. В спектрах безводных соединений, а также обезвоженных комплексов в этой области не обнаружены какие-либо полосы поглощения. Следовательно, в соединениях отсутствуют группы NH.

ментальных использовали 48 основных частот, найденных в ИК и КР спектрах диформил- и дейтеродиформилгидразина (рассчитывали только плоские колебания). Вычислены частоты и нормированные формы колебаний и оценены силовые поля диформил- и дейтеродиформилгидразина.

Анализ нормальных колебаний координированного диформилгидразина в имидольной депротонированной форме. Был проведен анализ нормальных колебаний координированного диформилгидразина на примере комплекса цинка. В основу расчета взяты колебательные частоты, найденные в ИК спектре поглощения и в спектре КР комплекса $Zn(HCONNCOR).2H_2O$. Анализ проводили на основе модели, относящейся к точечной группе симметрии C_{2h} и имеющей 24 нормальных колебания. Полученные результаты позволили провести достаточно строгое отнесение найденных колебательных частот и оценить вклад изменений длин связей и валентных углов в то или иное колебание. Проведенный анализ показал, что "валентные" колебания связей $C=N$ и $C=O$ не строго характеристичны по форме для этих связей. Силовое поле диформилгидразина при координировании заметно изменится. Так например, силовая константа двойной связи $C=O$ в диформилгидразине после координирования понижается. Такое понижение можно считать закономерным, так как в комплексе отсутствуют двойные связи $C=O$, но присутствуют ординарные связи $C-O$.

Комплексы типа I. Как уже отмечалось выше, при взаимодействии различных солей металлов с диформил-, диацетил- и дибензоилгидразином в нейтральной или слабо кислой среде не удалось получить комплексные соединения, содержащие эти гидразиды в амидной таутомерной форме (комплексы типа I). Однако оказалось возможным получить комплексы типа I, исходя из комплексов типа II, при действии на последние газообразного хлористого водорода. Реакции протекают по схеме (без учета молекул воды):



При этом дважды депротонированный остаток имидольной формы $RCONNCOR^{2-}$,

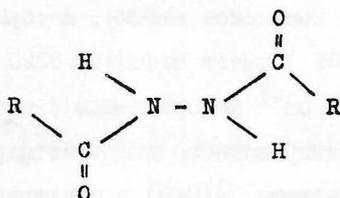
присоединяя два протона, переходит в нейтральную молекулу гидразида RCONHNHNSOR . Таким образом, происходит внутрисферное превращение одного лиганда в другой в процессе гетерогенного взаимодействия газообразного хлористого водорода с тонкодисперсным порошком комплексов типа II. Указанным способом получены соединения, состав которых соответствует формулам: $\text{M}(\text{CH}_3\text{CONHNHNSOCH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHNSOC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CONHNHNSOCH}_3)\text{Cl}_2$. Все эти соединения растворяются в воде, этаноле и практически нерастворимы в обычных органических растворителях, т.е. по свойствам напоминают комплексы типа I с первичными гидразидами.

В ИК спектрах комплексов марганца (II), кобальта (II) и никеля (II) с диацетилгидразином наряду с частотами валентных колебаний связей OH молекул воды наблюдаются частоты валентных колебаний связей NH около 3170 , 3185 и 3165 см^{-1} , которые сохраняются в спектрах обезвоженных комплексов. В спектре комплекса кадмия, который не содержит воду, полоса поглощения $\nu(\text{NH})$ имеет частоту $\sim 3220 \text{ см}^{-1}$. Указанные частоты понижены на $\sim 150-200 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с соответствующими частотами в спектре некоординированного диацетилгидразина, что указывает на связь $\text{M} \leftarrow \text{NH}$. Частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах комплексов также смещены в длинноволновую область на $\sim 50 \text{ см}^{-1}$, что указывает на одновременную связь диацетилгидразина с атомами металлов и через атомы кислорода карбонильных групп.

При нагревании соединений $\text{M}(\text{CH}_3\text{CONHNHNSOCH}_3)\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) до $290-330^\circ\text{C}$ происходит их постепенный переход в комплексы типа II, т.е. при указанных температурах происходит депротонирование координированного диацетилгидразина. Исходя из состава и свойств соединений $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHNSOC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), с учетом результатов изучения их ИК спектров поглощения, можно считать, что в них присутствуют нейтральные молекулы дибензоилгидразина, координированные аналогично диацетилгидразину.

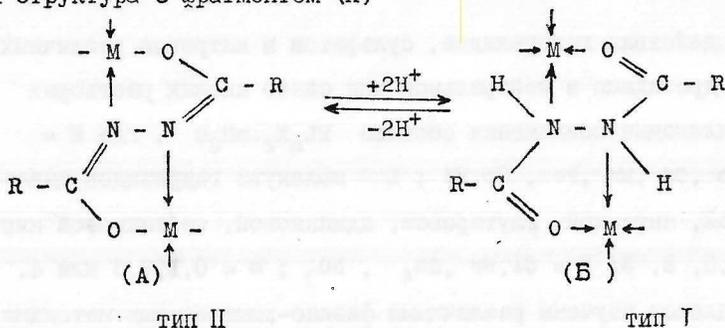
Таким образом, исследованные в данной работе вторичные гидразиды — диформил-, диацетил- и дибензоилгидразин — при реакциях в растворах с солями различных металлов способны образовывать комплексные соединения, содержащие гидразиды в имидольной депротонированной форме (комплексы типа II). Комплексные соединения, содержащие амидные таутомерные формы этих гидразидов (комплексы типа I) могут быть получены только при гетерогенных реакциях комплексов типа II с газообразным хлористым водородом. Тот факт, что комплексы типа I не образуются при непосредственном проведении реакций между вторичными гидразидами и солями металлов в растворах, можно объяснить, по-видимому, следующим образом.

В соответствии с рентгеноструктурными данными молекулы симметричных вторичных гидразидов имеют плоское центросимметричное строение (транс-конфигурация):

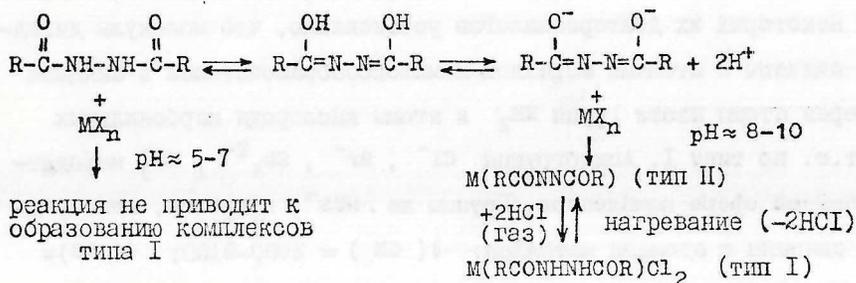


Можно поэтому предположить, что атомы азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, а их "свободная" электронная пара находится практически в p -состоянии; электронное облако этой пары ориентировано перпендикулярно плоскости молекулы и может вступать в π -сопряжение с π -электронами связей $C=O$. Эксперимент соответствует такой интерпретации, поскольку связи CN короче ординарных связей $C-N$, а связи CO — длиннее двойных связей $C=O$. Плоская конфигурация гидразида препятствует образованию хелатных металлоциклов, поскольку облако "свободных" p -электронных пар атомов азота, во-первых, не лежит в плоскости молекулы и, во-вторых, уже вовлечено в π -сопряжение и более "инертно" по отношению к донорно-акцепторным взаимодействиям

с атомом металла-комплексообразователя. Следовательно, симметричный вторичный гидразид в амидной форме может образовывать координационную σ -связь только через атомы кислорода. Однако за счет участия в π -сопряжении с р-электронами атомов азота электронное облако оттянуто от атомов кислорода, что приводит к уменьшению эффективного отрицательного заряда на атомах кислорода, и, как следствие, к возможности образования лишь непрочных координационных связей металл-кислород, которые, по-видимому, в действительности и не реализуются. Если же комплекс типа II уже образовался, например, осуществляется полимерная структура с фрагментом (А)



то в нем уже существуют металлоциклы, и поэтому переход к структуре (Б) комплекса типа I при присоединении протонов облегчен и стерически возможен; очевидно, атомы азота при этом переходят в состояние sp^3 -гибридизации, как в комплексах металлов с аммиаком или аминами, а координированный вторичный гидразид в амидной форме уже не может быть плоским. Изученные реакции можно описать следующими общими схемами (не указывая молекулы воды):



ЧАСТЬ III. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ДИГИДРАЗИДАМИ ДВУХ-ОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

ГЛАВА VII. Синтез, свойства и строение координационных соединений металлов с дигидразидами щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот

Проведенные исследования по синтезу комплексных соединений металлов с дигидразидами показали, что в зависимости от условий проведения реакции (соотношение реагирующих веществ, характер ацидогрупп, pH реакционной среды и т.д.), дигидразидами образуют с солями металлов комплексы различного состава и строения, причем также в двух таутомерных формах.

При взаимодействии галогенидов, сульфатов и нитратов различных металлов с дигидразидами в нейтральной или слабо кислых растворах образуются комплексные соединения состава $ML_nX_m \cdot mH_2O$, где $M = Cu, Ca, Sr, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni$; L — молекула гидразида щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, себациновой кислот; $n = I, I,5, 2, 3$; $X = Cl, Br, SO_4, NO_3$; $m = 0, I, 2, 3$ или 4. Полученные комплексы изучены различными физико-химическими методами исследования. Комплекс $Zn(DM)SO_4 \cdot 3H_2O$, где DM — дигидразид малоновой кислоты, исследован также рентгеноструктурным методом.

При реакциях тиоцианатов цинка, кадмия, марганца (II), кобальта (II) и никеля (II) с дигидразидами в водных или в водно-этанольных растворах получены (и исследованы) комплексы $ML(NCS)_2 \cdot nH_2O$, где M — атом указанных металлов, L — молекула дигидразида, $n = 0, I, 2$ или 3. На основании изучения свойств, ИК спектров поглощения комплексов $MLX_2 \cdot nH_2O$ и некоторых их дейтероаналогов установлено, что молекулы дигидразида связаны с атомами металлов-комплексобразователей в амидной форме через атомы азота групп NH_2 и атомы кислорода карбонильных групп, т.е. по типу I. Ацидогруппы Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- находятся во внешней сфере комплексов. Группы же NCS^- , напротив, непосредственно связаны с атомами металлов: $\nu(CN) \approx 2080-2100$; $\nu(CS) \approx$

$\approx 780-800 \text{ см}^{-1}$.

На основании совокупности полученных экспериментальных данных для комплексов состава $MLX_2 \cdot nH_2O$, где $X = Cl, Br, SO_3, NO_3$ - внешнесферные ионы, предположено полимерное строение. Аналогичное строение предположено и для соединений $ML(NCS)_2 \cdot nH_2O$, с той разницей, что в этих комплексах группы NCS^- непосредственно связаны с атомами металлов-комплексобразователей. На примерах соединений металлов с дигидразидами малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислот показано, что термическая устойчивость комплексов при одних и тех же металлах и ацидогруппах повышается с увеличением длины углеродной цепи, разделяющей гидразидные группы ($DM < DJ < DG < DA$).

При реакциях солей меди(II), цинка, кадмия, марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) с дигидразидами щавелевой, малоновой и адипиновой кислот в слабощелочной среде выделены комплексные соединения, содержащие депротонированные (отрицательно заряженные) остатки имидольной формы дигидразидов, т.е. комплексы типа II. Состав этих комплексов соответствует формулам $M(H_2NNOC-(CH_2)_n-COONNH_2) \cdot mH_2O$ ($n = 0, I, 4$; $m = 0, I, 4$).

Структура комплекса $Zn(H_2NNOCCH_2COONNH_2)SO_4 \cdot 3H_2O$. Параметры решетки: $a = 11,63$, $b = 11,78$, $c = 11,99 \text{ \AA}$; $\gamma = 130,5^\circ$; пр.гр. $P2_1/b$; d рент. $= 1,80 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$. В кристаллах данного соединения атом цинка имеет цис-октаэдрическое окружение. Дигидразид малоновой кислоты выступает в роли мостикового бис-бидентатного лиганда, образуя у разных атомов цинка два пятичленных металл-гидразидных цикла типа I; полученная четверная координация металла-комплексобразователя достраивается до октаэдра молекулами воды. Общий мотив структуры слоистый; цис-октаэдры цинка связаны в сетки, параллельные плоскости (001); в направлении оси b - трансляционно дигидразидом малоновой кислоты, вдоль оси a - молекулами воды и атомами азота аминогрупп дигидразида. Внеш-

несферные молекулы воды образуют довольно много контактов - с одной стороны, с комплексными катионами $[\text{Zn}(\text{DM})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, а с другой - с сульфатонами. Координационный многогранник цинка образован четырьмя атомами кислорода (из них два - от карбонильных групп дигидразида и два от молекул воды) и двумя атомами азота (от аминогрупп), расположенными в цис-позиции друг к другу. Валентные связи в октаэдре альтернированы. Разница в расстояниях между транс-находящимися лигандами значительно больше ($0,09 \text{ \AA}$), чем вероятная погрешность в определении связи Zn-lig . Различие в расстояниях C-O ($1,27$ и $1,32 \text{ \AA}$ соответственно) лежит на пределе погрешности ($\sigma = 0,04 \text{ \AA}$) и по сравнению с соответствующим средним расстоянием в некоординированном лиганде явно увеличено. Далее, альтернирование связей передается по циклу - укороченному расстоянию $\text{Zn-O} = 2,10 \text{ \AA}$ соответствует удлиненное расстояние $\text{C-O} = 1,32 \text{ \AA}$, а удлиненному $2,14 \text{ \AA}$ - укороченное $1,27 \text{ \AA}$. Сульфатогруппа находится во внешней сфере комплекса и имеет слегка искаженное тетраэдрическое строение.

КООРДИНАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ГИДРАЗИДАМИ (заключение)

По существу все способы синтеза координационных соединений металлов с разными классами гидразидов карбоновых кислот так или иначе, в явной или скрытой форме основаны на идеях о возможности вхождения гидразидных лигандов во внутреннюю сферу комплексов в двух различных таутомерных формах, позволяющих наметить условия синтеза комплексов того или иного типа. Те же идеи позволяют объяснить и строение гидразидных комплексов металлов.

В случае комплексообразования между солями (или комплексами) металлов и первичными гидрамидами основную схему можно представить в форме, которая дана в разделе "Актуальность проблемы" (см. выше). Аналогичными схемами можно в принципе описать и реакции комплексообразования в случае вторичных гидразидов или дигидразидов. Из этой

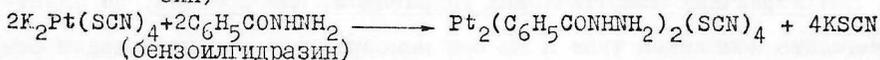
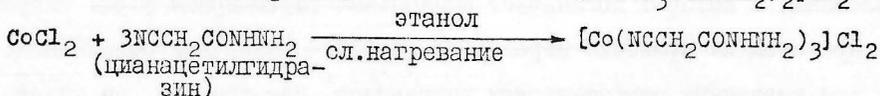
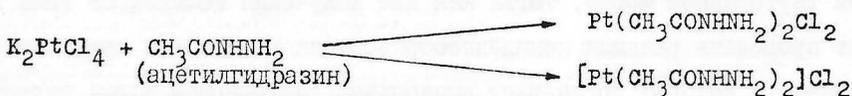
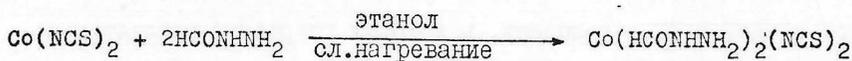
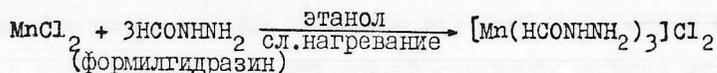
схемы ясно, какие условия необходимо создать, чтобы получить комплексы того или иного типа. Так, для получения комплексов типа I необходимо проводить реакции комплексообразования в нейтральной или слабощелочной среде, т.е. в условиях, в которых гидразиды находятся в амидной таутомерной форме, тогда как для получения комплексов типа II следует проводить реакции комплексообразования в щелочной среде, т.е. в условиях, в которых доминирует имидольная таутомерная форма гидразидов. При этом на практике нередко встречаются различные осложнения. Так, для первичных алифатических гидразидов, как правило, не удается выделить комплексы типа II ни при непосредственном проведении реакций в щелочной среде, ни при подщелачивании растворов, содержащих комплексы типа I. В ряде случаев, наоборот, не удается выделить комплексы типа I при проведении реакции между солями металлов и гидразидами в нейтральной или слабо кислой среде (например, при синтезе комплексов металлов с вторичными гидразидами). К тому же при получении комплексов типа II возможно выпадение в осадок гидроокисей металлов до того, как прошла реакция комплексообразования.

Рассмотрим очень кратко в обобщенной форме основные координационно-химические особенности соединений металлов с гидразидами различных классов.

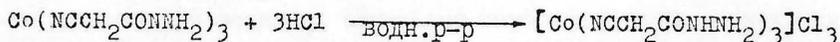
Комплексы металлов с первичными гидразидами. Комплексные соединения металлов, содержащие во внутренней сфере амидные таутомерные формы первичных гидразидов получают обычно при непосредственном проведении реакций между соответствующими гидразидами и солью металлов в водных (или спиртовых, водно-спиртовых и т.д.) нейтральных или слабо кислых растворах при комнатной температуре или при нагревании, при различных соотношениях реагирующих компонентов.

Указанным способом можно получить как комплексы типа I, так и комплексы, в которых молекулы гидразидов (в амидной форме) играют

роль монодентатных лигандов. Примерами могут служить реакции:



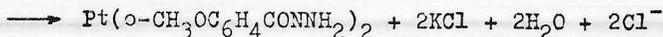
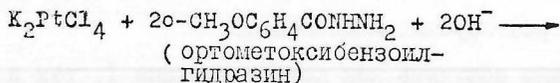
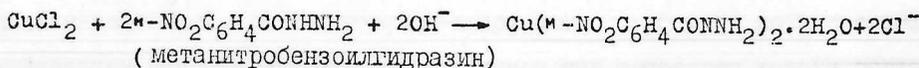
Другим способом получения комплексов, содержащих амидную таутомерную форму гидразида, является действие кислот на водную взвесь обычно практически нерастворимых комплексов типа II. Примером может служить реакция получения комплекса $[\text{Co}(\text{NCCH}_2\text{CONHNH}_2)_3]\text{Cl}_3$ из соединения $\text{Co}(\text{NCCH}_2\text{CONHNH}_2)_3$



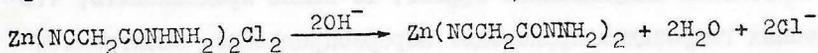
Однако этот способ применяется лишь в редких случаях, преимущественно не с целью синтеза комплексов, а для доказательства возможности взаимных переходов между комплексами типа I и типа II.

Комплексы металлов с первичными гидразидами, содержащие депротонированные остатки имицольной таутомерной формы гидразида, т.е. комплексы типа II, можно получить следующими способами:

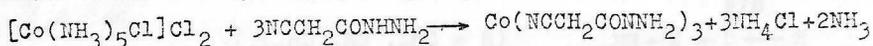
А) При реакциях солей соответствующих металлов с гидразидами в щелочной среде, например:



Б) При действии разбавленных растворов аммиака или щелочей на гидразидные комплексы металлов типа I, например,

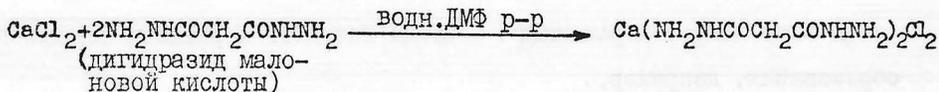


В) При реакциях гидразилов с комплексами металлов, содержащих лиганды основного характера, например,



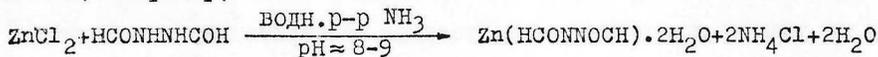
Таким образом, анализ вышерассмотренных способов синтеза координационных соединений металлов, например, с первичными гидразидами алифатических и ароматических кислот показывает, что решающими факторами в образовании комплексов с различными таутомерными формами указанных гидразилов являются pH реакционной среды и природа органического радикала. При этом природа металла-комплексобразователя практически не влияет на форму (таутомерную) вхождения гидразидного лиганда во внутреннюю сферу комплекса. Однако природа центрального атома, а также характер ацидогрупп влияют на состав, свойства и строение комплексов типа I. Влияние органического радикала на образование комплексов, содержащих во внутренней сфере различные таутомерные формы первичных гидразилов, можно, по-видимому, объяснить следующим образом.

Первичные гидриды алифатических и ароматических кислот $\text{R}-\text{CONHNH}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$) содержат так называемые "отрицательные" (поляризованные) карбонильные группы и подвижный (ионизирующийся) атом водорода у вторичного атома азота. Известно, что поляризованная карбонильная группа является наиболее сильным активатором прототропных таутомерных превращений. Как показывает эксперимент, в случае гидразилов немаловажным является и природа органического радикала (R), т.е. относительная способность группировки $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ облегчить прототропные таутомерные превращения гидразилов. Проведенные нами исследования показали, что алифатические гидриды способны образовывать комплексы металлов только в

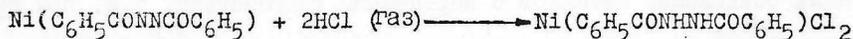


Комплексы металлов с вторичными гидразидами. Если при взаимодействии солей металлов с первичными гидразидами и дигидразидами кислот в растворах можно получить комплексы, содержащие амидные таутомерные формы указанных гидразидов, т.е. комплексы типа I, то аналогичные комплексы металлов с вторичными гидразидами таким (прямым) путем получить не удается. Соединения металлов с вторичными гидразидами типа I не удалось получить также исходя из комплексов типа II, путем растворения последних в разбавленных водных растворах кислот, как это имеет место в случае первичных гидразидов или дигидразидов.

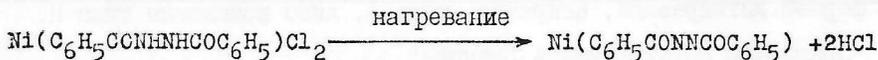
Комплексы же металлов типа II можно получить при проведении реакции между солями металлов и вторичных гидразидов в растворах при $\text{pH} \approx 8-9$, например,



Комплексы металлов, содержащие амидные таутомерные формы вторичных гидразидов, (комплексы типа I) можно получить при взаимодействии газообразного хлористого водорода с комплексами типа II (см. выше), например, по схеме



Эти соединения, в отличие от комплексов металлов с первичными гидразидами типа I, при нагревании постепенно переходят в комплексы типа II, например, по схеме:



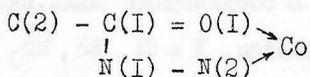
О стереохимии соединений металлов с гидразидами. Результаты проведенных в данной работе рентгеноструктурных исследований (исследованы 12 структур) позволяют охарактеризовать некоторые особенности стереохимии координационных соединений металлов с гидразидами.

Изученные в данной работе гидразиды образуют с центральным ато-

мом пятичленные, почти плоские металлоциклы, координируясь через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы. Исключение в этом отношении (способы координации гидразидов) составляют синтезированные нами комплексы платины(II), в которых молекулы гидразидов координированы с центральным атомом только через атомы азота аминогруппы, и комплекс кадмия с формилгидразином $Cd(FH)(NCS)_2$ ($\{Cd_3(FH)_3(NCS)_6\}_n$) в котором молекулы формилгидразина имеют неодинаковые функции: две из них выступают в роли мостиков между различными атомами кадмия ($Cd \leftarrow O = CHNH_2 \rightarrow Cd$), а третья - выполняет обычную для гидразидов циклическую функцию. Все тиоцианатные группы также мостиковые.

По взаимному расположению одноименных атомов, т.е. атомов азота и кислорода гидразидной группировки ($-CONHNH_2$) и атомов азота изотиоцианатных групп в исследованных комплексах кобальта и цинка $ML_2(NCS)_2$ (L-молекула гидразида) установлено существование четырех типов реализующихся октаэдров вокруг центрального атома: ТТТ, ТЦЦ, ЦЦТ и ЦЦЦ (т-транс, ц-цис).

Геометрию окружения центрального атома, а также изменения конфигурации гидразидной группировки после координации гидразидов можно проиллюстрировать на примерах комплексов кобальта(II) с различными гидразидами и изотиоцианатными группами. Сравнение величин межатомных расстояний металл-лиганд показывает, что их максимальные отклонения от вычисленных соответствующих средних значений достигают в различной степени (нумерация атомов см. на схему):



$Co-O(1)$ 0,09, $Co-N(2)$ 0,05, $Co-N(NCS)$ 0,04 Å. Отклонения индивидуальных расстояний $Co-N$ от среднего значения (2,064 Å) в значительной мере коррелируют с суммой отклонений аналогичных расстояний $Co-O(1)$ и $Co-N(2)$. Удлинение (укорочение) первых однозначно сопро-

воздается укорочением (удлинением) суммы последних: $\text{Co}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2 + 0,011, -0,015$; $\text{Co}(\text{NCAN})_2(\text{NCS})_2 -0,024, +0,044$; $-0,029, +0,022$; $\text{Co}(\text{BtH})_2(\text{NCS})_2 +0,001, -0,009$; $\text{Co}(\text{m-ovH})_2(\text{NCS})_2 +0,039, -0,046 \text{ \AA}$. Таким образом, при изменяющихся условиях координации гидразидного лиганда и деформировании пятичленных металлоциклов, изотиоцианатные группы выступают в роли "резервуара" электронов и регулируют их баланс по всей молекуле. Искажение пятичленных металлоциклов, главным образом за счет их перегиба вдоль линии $\text{O}(1) \dots \text{N}(2)$ и частичной пирамидальности атома азота $\text{N}(1)$, характеризуют средние величины отклонений атомов $\text{C}(1)$ $0,205$ и $\text{N}(1)$ $0,263 \text{ \AA}$ от плоскостей $\text{Co}, \text{O}(1), \text{N}(2)$, а также отклонения атомов $\text{N}(2)$ $0,097$ и Co $0,260 \text{ \AA}$ от плоскостей $\text{O}(1), \text{C}(1), \text{N}(1), \text{C}(2)$.

При сопоставлении геометрических параметров гидразидной группировки в свободном и в координированном состояниях обращает на себя внимание одинаковость величин межатомных расстояний в цепочке $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{N}$ в молекулах формилгидразина и комплекса кобальта с формилгидразином. В случае других соединений $\text{CoL}_2(\text{NCS})_2$ длины связей в гидразидной группировке не совпадают, а, наоборот, отличаются в пределах $0,02 \text{ \AA}$.

В отличие от соединений $[\text{ML}_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ML}_2(\text{NCS})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{L}$ - молекула гидразида, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, 1/2 \text{SO}_4, \text{NO}_3, \text{S}_2\text{O}_6$), имеющих октаэдрическое строение в бензоилгидразиновом комплексе цинка $\text{Zn}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)_2$ осуществляется восьмивершинная координация в форме двухшапчной призмы. Обе нитрогруппы и молекулы бензоилгидразина выполняют циклическую функцию. В соединениях $\text{MLX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{L}$ - молекула дигидразида, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, 1/2 \text{SO}_4, \text{NCS}$) дигидразида выполняют функции мостиковых бис-бидентатно-циклических лигандов и образуют у атомов металлов пятичленные почти плоские металлоциклы типа I. Координационные полиэдры металлов достраиваются до октаэдра молекулами воды, а в случае комплексов $\text{ML}(\text{NCS})_2$

изотиоцианатными группами.

Основную форму межмолекулярного взаимодействия в изученных структурах представляют собой водородные связи с участием протонодонорных групп - NHNH_2 , OH , молекул воды и их акцепторов - атомов кислорода карбонильной и гидроксильной групп, молекул воды и атомов серы изотиоцианатных групп.

Таким образом, результаты проведенного в данной работе цикла исследований позволяют заключить, что область координационных соединений металлов с гидразидами карбоновых кислот представляет собой развивающееся, своеобразное и перспективное направление координационной химии. Это направление включает в себя: разработку способов синтеза нового класса координационных соединений; выявление закономерностей влияния условий реакций комплексообразования и природы гидразидов на вхождение гидразидных лигандов во внутреннюю сферу комплексов в различных таутомерных формах, а также влияния природы металлов-комплексообразователей и характера ацидогрупп на состав, строение и свойства гидразидных соединений металлов; аспекты спектроскопии, стереохимии и практического применения данного класса координационных соединений.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Результаты, проведенных в данной работе исследований кратко сводятся к следующему.

1. Выдвинуты и экспериментально обоснованы идеи, позволяющие предвидеть выбор экспериментальных условий, в которых можно осуществить синтезы различных типов координационных соединений металлов с разными классами гидразидов карбоновых кислот (первичными, вторичными, дигидразидами) и предсказать природу таутомерной формы этих лигандов во внутренней сфере комплексов.

2. На основании изучения взаимодействия галогенидов, сульфатов,

нитратов, тиоцианатов, дитионатов, нитритов меди(II), цинка, кадмия, ртути(II), редкоземельных элементов, марганца(II), железа(II), железа(III), кобальта(II), никеля(II), платины(II), уранила с первичными гидразидами алифатических и ароматических кислот (формилгидразин, ацетилгидразин, цианацетилгидразин, капрингидразин, бензоилгидразин, орто-, мета-, пара-изомеры окси-, метокси- и нитробензоилгидразина) установлено, что первичные гидразиды ароматических кислот и цианацетилгидразин, в зависимости от условий проведения реакций, образуют комплексы металлов, содержащие гидразиды в двух таутомерных (в амидной и депротонированной имицольной) формах. Гидразиды алифатических кислот, за исключением цианацетилгидразина, дают, как правило, комплексы только в амидной форме. На основе развитых идей разработаны методы целенаправленных синтезов координационных соединений металлов, содержащих во внутренней сфере как бидентатно связанные амидные и имицольные (депротонированные) таутомерные формы, так и монодентатно координированные молекулы первичных гидразидов.

3. В результате изучения взаимодействия различных солей металлов с вторичными гидразидами в растворах на примере диформил-, диацетил- и дибензоилгидразина показано, что указанные гидразиды образуют комплексы металлов, содержащие дважды депротонированные остатки имицольной таутомерной формы вторичных гидразидов (комплексы типа II). Комплексные соединения металлов с амидной таутомерной формой вторичных гидразидов (комплексы типа I) могут быть получены при гетерогенных реакциях комплексов типа II с газообразным хлористым водородом.

4. На основании изучения взаимодействия различных солей меди(II), кальция, стронция, цинка, кадмия, марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) с дигидразидами щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот установлено, что дигидразиды способны образовывать координационные соединения металлов различного состава и строения, причем также в двух таутомерных формах.

5. Выявлена специфика координационно-химического поведения гидразидных лигандов по отношению к соединениям переходных и непереходных металлов. В образовании координационных соединений металлов с депротонированными имиждольными таутомерными формами гидразидов определяющую роль играет природа гидразида и условия проведения реакций. Природа металла-комплексобразователя и характер ацидогруппы существенно влияют на состав, свойства и строение комплексов с амидными таутомерными формами гидразидов.

6. Установлено влияние природы органического радикала, присоединенного к гидразидной группировке, в образовании координационных соединений металлов с различными таутомерными формами первичных гидразидов алифатических и ароматических кислот.

7. Показано, что при реакциях галогенидов, сульфатов, нитратов и дитионатов металлов с первичными гидразидами и дигидразидами ацидогруппы вытесняются во внешнюю сферу комплексов, тогда как псевдогалогенидные группы способны конкурировать с гидразидами, занимая вокруг центрального атома два координационных места. Внутрисферную функцию выполняют также нитрогруппы в некоторых гидразидных комплексах.

8. На многочисленных примерах экспериментально осуществлены взаимные переходы различных таутомерных форм координированных первичных, вторичных гидразидов и дигидразидов, т.е. осуществлены взаимные превращения гидразидных комплексов металлов различных типов.

9. На основании совокупности проведенных исследований по синтезам координационных соединений металлов с первичными, вторичными гидразидами и дигидразидами разработаны методы целенаправленных синтезов гидразидных соединений металлов различных типов и впервые синтезированы свыше 300 неизвестных ранее комплексных соединений. Установлено, что природа металла-комплексобразователя относительно мало влияет на форму вхождения гидразидных лигандов во внутреннюю сферу комплексов; решающую роль играет выбор условий проведения реакции и природа гид-

разидов.

Ю. В результате исследований колебательных спектров (ИК, КР) всех синтезированных в данной работе соединений и нескольких десятков их дейтероаналогов в диапазоне $30-4000 \text{ см}^{-1}$ разработаны спектральные критерии определения способов координации различных классов гидразидов в двух таутомерных формах и выяснено строение исследованных соединений.

II. На основании теоретического анализа нормальных колебаний моделей свободного и координированного диформилгидразина, координированного в амидной форме формилгидразина, координированного бензоилгидразина в депротонированной имидольной форме и их дейтеропроизводных проведена интерпретация колебательных спектров, оценены силовые поля комплексов, решена задача о природе изменений частот и силовых констант при координировании гидразидов.

12. Показано, что синтезированные и исследованные комплексные соединения марганца (II), железа (II), кобальта (II) и никеля (II) с гидразидными лигандами являются высокоспиновыми.

13. На основании рентгеноструктурных исследований соединений $\text{Co}(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{NCAH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{PH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{BtH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{m-OBH})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{AH})_3\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BH})_2(\text{NO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{m-NBH})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Zn}(\text{DM})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{FH})(\text{NCS})_2$, $\text{Cd}(\text{BH})(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3(\text{BH})_2\text{Cl}_2$, где FH-, AH-, NCAH-, PH-, BtH-, BH-, m-OBH-, m-NBH- молекулы гидразидов муравьиной, уксусной, циануксусной, пропионовой, масляной, бензойной, метаоксисбензойной и метанитробензойной кислот; DM - дигидразид малоновой кислоты, однозначно доказаны бидентатно-циклическая координация первичных алифатических и ароматических гидразидов и мостиково-циклическая координация дигидразидов. Показана мостиковая координация групп NCS^- в комплексах кадмия с формилгидразином, бензоилгидразином и монодентатная координация (связь через атом азота) изотиоцианатных групп в остальных соединениях. В

комплексе $Zn(VN)_2(NO_2)_2$ для атома цинка обнаружено координационное число восемь за счет бидентатно-циклической координации молекул бензоилгидразина и нитрогрупп. Для вышеуказанных комплексов расшифрованы молекулярная и кристаллическая структуры.

14. Показано, что термическая устойчивость комплексных соединений в определенной степени зависит от природы металла-комплексобразователя, гидразидного лиганда и ацидогрупп. Термическая устойчивость комплексов типа II обычно выше термической устойчивости комплексов типа I.

15. Изучением биоактивных свойств установлено, что некоторые гидразидные комплексы металлов являются активными стимуляторами укоренения и роста черенков некоторых важных древесных растений. Ряд гидразидных соединений характеризуется фунгицидными свойствами, в их присутствии подавляются различные грибковые заболевания сельскохозяйственных культур. Соединения, обладающие наиболее эффективными биоактивными свойствами, рекомендованы для внедрения в практику.

16. На основании разработанных способов синтеза получен ряд гидразидных комплексов металлов и вещества на их основе, обладающие практически важными специальными свойствами и применяемые на практике.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Gogorishvili P.V., Kharitonov Yu.Ya., Karkarashvili M.V., Machoshvili R.I., Tsitsishvili L.D., Shamilishvili O.C. Coordination compounds of some transition metals containig hydrazine substituted ligandes. Proc. XIII ICCS, Cracow-Zakopane, 1970, p.305.
2. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И. Анализ ИК спектров поглощения комплексных соединений металлов с ацетилгидразином. Ж.неорган. химии, 1971, т.16, № I, с.279.
3. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я. Изучение комплексных соединений металлов с ацетилгидразином. Ж. неорган.химии, 1971, т.16, № 4, с.924-930.

4. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.А. Комплексные соединения платины(II) с бензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1971, т.16, № 4, с.1139-1144.
5. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И. ИК спектры поглощения комплекса цинка с ацетилгидразином. Ж.неорган.химии, 1971, т.16, № 5, с.1203-1211.
6. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И. ИК спектры поглощения комплексов меди(II), кадмия(II), платины(II) с ацетилгидразином. Ж.неорган. химии, 1971, т.16, № 6, с.1605-1610.
7. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И. ИК спектры поглощения комплексов марганца(II), кобальта(II), никеля(II) с ацетилгидразином. Ж.неорган.химии, 1971, т.16, № 10, с.2697-2704.
8. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.А., Гогоришвили П.В., Каркарашвили М.В. ИК спектры поглощения комплексных соединений кобальта с бензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1972, т.17, № 4, с.1051-1058.
9. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.А., Гогоришвили П.В., Каркарашвили М.В. ИК спектры поглощения комплексов марганца(II), железа(II), никеля(II) с бензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1972, т.17, № 4, с.1059-1066.
10. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И. Анализ ИК спектров поглощения комплексов кобальта(III) с депротонированной энольной формой бензоилгидразина. Ж.неорган.химии, 1972, т.17, № 5, с.1488-1490.
11. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.А., Гогоришвили П.В., Шамилишвили О.Х. Исследование комплексных соединений металлов с мета-нитробензоилгидразином методом ИК спектроскопии. Ж.неорган.химии, 1972, т.17, № 6, с.1631-1637.
12. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.А., Гогоришвили П.В., Шамилишвили О.Х. Изучение оксалидгидразидных комплексов металлов методом ИК спектроскопии. Ж.неорган.химии, 1972, т.17, № 11, с.2992-2995.
13. Харитонов Ю.А., Мачхошвили Р.И. Интерпретация ИК спектров поглощения комплексов кобальта(III) с депротонированной формой бензоилгидразина. Ж.неорган.химии, 1972, т.17, № 12, с.3268-3274.
14. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.А., Генералова Н.Б. Комплексные соединения металлов с гидразидом анисовой кислоты. Ж.неорган.химии, 1973, т.18, № 7, с.2000-2001.
15. Kharitonov Yu. Ya., Machhoshvili R.I., Generalova N.B. Coordination compounds of transition metals with some hydrazides. Proc. XV ICCC, Moscow, 1973, p. 270-271.

16. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Генералова Н.Б. О комплексных соединениях металлов с гидразидом салициловой кислоты. Ж.неорган. химии, 1974, т.19, № 1, с.270-271.
17. Харитонов Ю.Я., Щелоков Р.Н., Мачхощвили Р.И., Генералова Н.Б. О комплексных соединениях уранила с гидразидами кислот. Ж.неорган.химии, 1974, т.19, № 3, с.854-856.
18. Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Щелоков Р.Н., Генералова Н.Б. Тиоцианатные комплексы металлов с некоторыми гидразидами кислот. Ж.неорган.химии, 1974, т.19, № 4, с.1124-1125.
19. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоршвили П.В., Цинцадзе Г.В., Нагорная Л.К. ИК спектры поглощения бензоилгидразиновых комплексов марганца(II), кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) с псевдогалогенидными группами. Ж.неорган.химии, 1974, т.19, № 5, с.1337-1344.
20. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Генералова Н.Б. Изучение комплексных соединений металлов с гидразидом салициловой кислоты. Ж. неорган.химии, 1974, т.19, № 6, с.1564-1569.
21. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоршвили П.В., Нагешвили С.Ш. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и ртути с орто-, мета- и паранитробензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1974, т.19, № 7, с.1765-1771.
22. Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Генералова Н.Б. ИК спектры поглощения комплексных соединений металлов с гидразидом салициловой кислоты. Ж.неорган.химии, 1974, т.19, № 7, с.1856-1863.
23. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Генералова Н.Б. Исследование комплексных соединений металлов с гидразидом анисовой кислоты. Ж.неорган.химии, 1974, т.19, № 8, с.2129-2137.
24. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоршвили П.В., Нагешвили С.Ш. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и ртути с бензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1974, т.19, № 9, с.2303-2307.
25. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Гогоршвили П.В., Нагорная Л.К. Исследование ацетилгидразиновых комплексов металлов с псевдогалогенидными группами методом ИК спектроскопии. Ж. неорган.химии, 1974, т.19, № 10, с.2769-2773.
26. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоршвили П.В. Спектрохимические исследования координационных соединений металлов с гидразидами карбоновых кислот. Сб. "Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Изд-во "Мецниереба", Тбилиси, 1974, с.37-99.

27. Гогориншвили П.В., Мачхошвили Р.И., Нагешашвили С.Ш., Швелашвили А.Е. Комплексные соединения хлоридов элементов П-Б подгруппы с бензоил- и орто-, мета-, паранитробензоилгидразином. Там же, с. 174-180.
28. Цинцадзе Г.В., Гогориншвили П.В., Нагорная Л.К., Цивцивадзе Т.Н., Мачхошвили Р.И. Комплексные соединения псевдогалогенидов металлов с ацетилгидразином. Там же, с. 194-196.
29. Харитонов Ю.Я., Щелоков Р.Н., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б. Изучение комплексных соединений уранила с гидразидами карбоновых кислот. Коорд.химия, 1975, т.1, № 1, с.93-98.
30. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Кравченко А.Н., Щелоков Р.Н. Комплексные соединения платины(II) с изомерами метоксибензоилгидразина. Коорд.химия, 1975, т.1, № 3, с.323-332.
31. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Гоева Л.В., Щелоков Р.Н. Комплексные соединения металлов с диформилгидразином. Коорд.химия, 1975, т.1, № 3, с.333-341.
32. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гоева Л.В. Комплексные соединения металлов с диацетилгидразином. Коорд.химия, 1975, т.1, № II, с. 1449-1457.
33. Нагешашвили С.Ш., Мачхошвили Р.И., Швелашвили А.Е., Гогориншвили П.В., Харитонов Ю.Я. Исследование комплексов цинка и кадмия с бензоил-, нитробензоилгидразином и нитрогруппами. Коорд.химия, 1975, т.1, № II, с.1458-1464.
34. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Генералова Н.Б., Щелоков Р.Н. Исследование тиоцианатных комплексов металлов с изомерами метоксибензоилгидразина. Ж.неорган.химии, 1975, т.20, № 3, с.693-700.
35. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Генералова Н.Б., Щелоков Р.Н. Исследование тиоцианатных комплексов с ацетилгидразином и гидразидами оксибензойных кислот. Ж.неорган.химии, 1975, т.20, № 4, с.965-971.
36. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Гогориншвили П.В., Нагорная Л.К. ИК спектры поглощения цианатных комплексов металлов с бензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1975, т.20, № 5, с.1281-1285.
37. Гогориншвили П.В., Мачхошвили Р.И., Нагешашвили С.Ш., Швелашвили А.Е. Роданидные комплексы цинка, кадмия, ртути с бензоилгидразином и его орто-, мета-, паранитропроизводными. Ж.неорган.химии, 1975, т.20, № 6, с.1526-1529.

38. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоришвили П.В., Нагешашвили С.Ш. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и ртути с нитробензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1975, т.20, № 10, с.2630-2635.
39. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Гогоришвили П.В., Мачхощвили Р.И., Векуа Н.Н., Квиташвили А.И., Щедрин Б.М. О строении комплекса $Zn(DM)SO_4 \cdot 3H_2O$. Ж.неорган.химии, 1976, т.21, № 1, с.292.
40. Шамилишвили О.Х., Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Джибладзе Т.Г. Комплексные соединения кобальта(II) с орто-метоксибензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1976, т.21, № 4, с.1034-1037.
41. Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Генералова Н.Б. ИК и КР спектры комплексов уранила с гидразидами карбоновых кислот. Коорд.химия, 1976, т.2, № 1, с.88-94.
42. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Метревели Д.П. О комплексных соединениях металлов с формилгидразином. Коорд.химия, 1976, т.2, № 1, с.131-132.
43. Гогоришвили П.В., Мачхощвили Р.И., Векуа Н.Н., Швелашвили А.Е. Комплексные соединения цинка и кадмия с оксалилдигидрезидом. Коорд.химия, 1976, т.2, № 6, с.750-757.
44. Гогоришвили П.В., Мачхощвили Р.И., Цицишвили Л.Д., Швелашвили А.Е., Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения тиоцианата кобальта с некоторыми дигидразидами кислот. Коорд.химия, 1976, т.2, № 7, с.958-964.
45. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гоева Л.В. Комплексные соединения металлов с дибензоилгидразином. Коорд.химия, 1976, т.2, № 11, с.1481-1489.
46. Шамилишвили О.Х., Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Джибладзе Т.Г. Комплексные соединения никеля с орто-метоксибензоилгидразином. Коорд.химия, 1976, т.2, № 11, с.1523-1526.
47. Мачхощвили Р.И., Векуа Н.Н., Гогоришвили П.В., Харитонов Ю.Я., Швелашвили А.Е. Комплексные соединения элементов II группы с ди-гидразидами глутаровой и адипиновой кислот. Коорд.химия, 1977, т.3, № 1, с.22-28.
48. Пирцхалава Н.И., Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Абашмадзе М.Ш. Комплексные соединения хлоридов РЗЭ с ацетилгидразином. Коорд.химия, 1977, т.3, № 2, с.200-203.
49. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Пирцхалава Н.И., Абашмадзе М.Ш. Изучение ацетилгидразиновых комплексов РЗЭ методом ИК спектроскопии. Коорд.химия, 1977, т.3, № 2, с.204-210.

50. Мачхошвили Р.И., Векуа Н.Н., Гогоришвили П.В., Харитонов Ю.Я., Швелашвили А.Е. Комплексные соединения элементов II группы с дигидразидами малоновой и янтарной кислот. Коорд.химия, 1977, т.3, № 3, с.332-341.
51. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоришвили П.В., Цицишвили Л.Д. Изучение комплексных соединений металлов с дигидразином адипиновой кислоты методом ИК спектроскопии. Коорд.химия, 1977, т.3, № 3, с.402-407.
52. Гогоришвили П.В., Мачхошвили Р.И., Цицишвили Л.Д., Харитонов Ю.Я., Швелашвили А.Е., Цуцунава Т.И. Комплексные соединения тиоцианата никеля с некоторыми дигидразидами кислот. Коорд.химия, 1977, т.3, № 4, с.537-544.
53. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Метревели Д.П., Пирцхалава Н.И. Комплексные соединения нитратов и тиоцианатов металлов с формилгидразином. Коорд.химия, 1977, т.3, № 6, с.897-901.
54. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Метревели Д.П., Пирцхалава Н.И. Комплексные соединения хлоридов и сульфатов металлов с формилгидразином. Коорд.химия, 1977, т.3, № 7, с.1069-1074.
55. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Метревели Д.П., Пирцхалава Н.И. Колебательные спектры комплексных соединений тиоцианатов металлов с формилгидразином. Коорд.химия, 1977, т.3, № 9, с.1386-1393.
56. Гогоришвили П.В., Мачхошвили Р.И., Цицишвили Л.Д., Цуцунава Т.И., Харитонов Ю.Я. О новых комплексных соединениях металлов с дигидразидами глутаровой и азелаиновой кислот. Коорд.химия, 1977, т.3, № 9, с.1438.
57. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Пирцхалава Н.И., Метревели Д.П. Изучение формилгидразиновых комплексов сульфатов и нитратов металлов методом ИК спектроскопии. Ж.неорган.химии, 1977, т.22, № 10, с.2768-2773.
58. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Метревели Д.П., Пирцхалава Н.И. ИК и КР спектры комплексов хлоридов металлов с формилгидразином. Коорд.химия, 1977, т.3, № 10, с.1534-1540.
59. Харитонов Ю.Я., Киреева И.К., Метревели Д.П., Мачхошвили Р.И. Колебательные спектры и нормальные колебания координированного формилгидразина. Коорд.химия, 1977, т.3, № 10, с.1542-1547.
60. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Гоева Л.В. Комплексные соединения меди(II) с диформил-, диацетил- и дибензоилгидразином. Коорд.химия, 1977, т.3, № 11, с.1533-1538.

61. Мачхощвили Р.И., Квернадзе М.С., Пирцхалава Н.И. Комплексные соединения дитионатов металлов с оксибензоилгидразинном. Сообщ. АН Гр.ССР, 1977, т.87, № 2, с.357-360.
62. Гогориншвили П.В., Мачхощвили Р.И., Цицишвили Л.Д., Харитонов Ю.Я., Швелашвили А.Е., Цуцунава Т.И. Комплексные соединения тиоцианата марганца (II) с дигидразидами кислот. Ж.неорган.химии, 1977, т.22, № 12, с.3275-3279.
63. Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Генералова Н.Б. Изучение гидразидных тиоцианатных комплексов марганца, кобальта и никеля методами колебательной спектроскопии. Ж.неорган.химии, 1977, т.22, № 12, с.3294-3298.
64. Мачхощвили Р.И., Квернадзе М.С., Пирцхалава Н.И. Изучение комплексных соединений дитионатов металлов с ортонитробензоилгидразинном. Сообщ.АН Гр.ССР, 1977, т.88, № 1, с.73-76.
65. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Пирцхалава Н.И., Абашмадзе М.Ш. Изучение ацетилгидразиновых комплексов тиоцианатов РЗЭ. Ж.неорган.химии, 1978, т.23, № 2, с.394-399.
66. Мачхощвили Р.И., Абашмадзе М.Ш., Пирцхалава Н.И., Харитонов Ю.Я. Изучение комплексных соединений хлоридов РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты. Коорд.химия, 1978, т.4, № 2, с.200-206.
67. Абашмадзе М.Ш., Мачхощвили Р.И., Пирцхалава Н.И., Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения РЗЭ с депротонированной формой гидразида салициловой кислоты. Ж.неорган.химии, 1978, т.23, № 10, с.2650-2654.
68. Мачхощвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Пирцхалава Н.И., Абашмадзе М.Ш. Комплексные соединения нитратов РЗЭ с ацетилгидразином. Ж.неорган.химии, 1978, т.23, № 11, с.2995-2999.
69. Мачхощвили Р.И., Векуа Н.Н., Харитонов Ю.Я. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и стронция с дигидразидами малоновой и янтарной кислот. Сб. "Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Изд-во "Мецниереба", Тбилиси, 1978, с.63-67.
70. Швелашвили А.Е., Нагебашвили С.Ш., Мачхощвили Р.И., Тавберидзе М.Г. Рентгеноструктурное исследование дигидрано бис-метанитробензоилгидразида цинка. Там же, с.68-74.
71. Мачхощвили Р.И., Пирцхалава Н.И., Квернадзе М.С. О гидразидных комплексах дитионатов металлов. Ж.неорган.химии, 1978, т.23, № 2, с.547.
72. Мачхощвили Р.И., Квернадзе М.С., Пирцхалава Н.И., Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения дитионатов металлов с бензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1978, т.23, № 4, с. 1018-1023.

73. Мачхощвили Р.И., Квернадзе М.С., Пирцхалава Н.И., Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения дитионатов металлов с мета- и парапетоксибензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1978, т.23, № 9, с.2461-2466.
74. Мачхощвили Р.И., Квернадзе М.С., Пирцхалава Н.И., Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения дитионатов металлов с мета- и парапिटробензоилгидразином. Ж.неорган.химии, 1978, т.23, № 10, с.2712-2718.
75. Мачхощвили Р.И., Пирцхалава Н.И., Квернадзе М.С. Изучение комплексных соединений дитионатов некоторых металлов с гидразидом салициловой кислоты. Сообщ. АН Гр.ССР, 1978, т.90, № 3, с.585-588.
76. Мачхощвили Р.И., Квернадзе М.С., Пирцхалава Н.И. Комплексные соединения дитионатов металлов с гидразидом каприновой кислоты. Сообщ. АН Гр.ССР, 1978, т.91, № 3, с. 597-600.
77. Мачхощвили Р.И., Абашидзе М.Ш., Пирцхалава Н.И., Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты. Сообщ. АН Гр.ССР, 1978, т.91, № 3, с.601-603.
78. Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Гоева Л.В. Анализ нормальных колебаний диформилгидразина, дейтеродиформилгидразина и координированного диформилгидразина в депротонированной имидольной форме в комплексе цинка. Коорд.химии, 1979, т.5, № 7, с.985-994.
79. Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Гоева Л.В. Комплексные соединения металлов с амидной таутомерной формой диацетилгидразина. Коорд. химия, 1979, т.5, № 8, с.1150-1155.
80. Харитонов Ю.Я., Мачхощвили Р.И., Гоева Л.В. Комплексные соединения металлов с амидной таутомерной формой дибензоилгидразина. Коорд. химия, 1979, т.5, № 9, с.1352-1358.
81. Швелашвили А.Е., Мачхощвили Р.И., Миминошвили Э.Б., Щедрин Б.М., Векуа Н.Н. Исследование строения соединения сульфата цинка с гидразидом малоновой кислоты. Ж.неорган.химии, 1980, т.25, № 7, с.1779-1783.
82. Мацичек Й., Мачхощвили Р.И. О кристаллических структурах комплексов роданидов кадмия и кобальта (II) с гидразидом пропионовой кислоты. Ж.неорган.химии, 1981, т.26, № 6, с.1690.
83. Мацичек Й., Мачхощвили Р.И. О кристаллических структурах изотиоцианатных комплексов кобальта (II) с гидразидами карбоновых кислот. Ж.неорган.химии, 1981, т.26, № 7, с.1963-1964.
84. Мачхощвили Р.И., Митаишвили Г.Ш., Пирцхалава Н.И. Координационные соединения металлов с дианацетилгидразином. Ж.неорган.химии, 1982, т.27, № 2, с.402-406.
85. Machhoshvili R.I., Shchelokov R.N., Pirtskhalava N.I., Matsichek I., Shalamberidze T.V., Mitaishvili G.Sh. Synthesis and structure of coordination compounds of metals with aliphatic Hydrazides. Proceedings of the XXII ICCS, Budapest, 1982, p.281.

Р.И. Мачхощвили