

УДК 541.49:548.0

ГИДРАЗИДОКОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

© 2009 Э.Б. Миминошвили*

*Грузинский технический университет, Тбилиси**Статья поступила 2 февраля 2009 г.*

Дан анализ результатов исследований, сделанных под руководством А.Е. Швелашвили и продолжающихся после его кончины. Рассмотрены координационные соединения, содержащие как моно-, так и дигидразиды карбоновых кислот (ДГ); в частности, моногидразиды одноосновных бензойной, *m*-гидроксibenзойной кислот ($\text{BH}=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$, *m*- $\text{HNBH}=\text{HO}\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$) и дигидразиды двухосновных кислот: малоновой, янтарной и глутаровой ($\text{DM}=\text{H}_2\text{NHN}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$, $\text{DS}=\text{H}_2\text{NHN}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\times\text{NHNH}_2$, $\text{DG}=\text{H}_2\text{NHNOC}(\text{CH}_2)_3\text{CONHNH}_2$). Комплексные соединения металлов с гидразидами карбоновых кислот сгруппированы по соотношению основных компонентов ($\text{M}:\text{Lig} = 1:1$ и $\text{M}:\text{Lig} = 1:2$) и по брутто-формулам: $\text{M}(\text{Lig})\text{XY}_n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}(\text{Lig})_2\text{XY}_n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}(\text{II}) = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sr}$; $\text{Lig} = \text{BH}, m\text{-HNBH}, \text{DM}, \text{DS}, \text{DG}, \text{X}, \text{Y}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{ClO}_4^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-$) — одинаковые или разные ацидолиганды, $n = 0-4$. Проведена классификация соединений с дигидразидами карбоновых кислот по признаку перераспределения исследуемых лигандов в связях $-\text{M}-\text{DG}-\text{M}-$ в зависимости от соотношения $\text{M}:\text{DG}$ и природы ацидолиганда. Разделение на две группы выполнено по признакам: 1) пары атомов металла с одинарными бис-бидентатными мостиками; 2) пары атомов металла с двойными бис-бидентатными мостиками. Выявлены особенности упаковки структурных единиц в соединениях, содержащих остатки гидразидов карбоновых кислот.

Ключевые слова: комплексные соединения, рентгеноструктурный анализ, гидразиды карбоновых кислот, моногидразид бензойной кислоты, моногидразид *m*-гидроксibenзойной кислоты, дигидразид малоновой кислоты, дигидразид янтарной кислоты, дигидразид глутаровой кислоты.

В 1968 г. на грузинский язык была переведена "Кристаллохимия" Г.Б. Бокия (перевод К. Сургуладзе). В предисловии Г.Б. Бокий выражал надежду, что издание перевода будет способствовать распространению знаний основ кристаллохимии среди химиков и увеличению круга грузинских ученых, занимающихся изучением строения вещества. Действительно, книга Г.Б. Бокия оказала значительную помощь грузинским ученым и особенно начинающим специалистам, работавшим в этой области. Настольной книгой для профессоров и студентов химического и инженерно-физического факультетов Грузинского политехнического института стал и "Рентгеноструктурный анализ" Г.Б. Бокия и М.А. Порай-Кошица.

Гидразиды карбоновых кислот привлекают внимание ученых своеобразным координационно-химическим поведением и перспективностью применения. Они изучаются широким спектром физико-химических методов. В научной литературе накоплен обширный материал для анализа. У истоков их изучения стояли и грузинские ученые; в середине прошлого века проф. П.В. Гогоришвили, по инициативе и при активной поддержке академика И.И. Черняева, в лаборатории комплексных соединений Института физической и органической химии ГАН (которую

* E-mail: mimino@gtu.ge

впоследствии возглавил ученик М.А. Порай-Кошица член-корреспондент ГАН А.Е. Швелашвили) начал синтез и исследование разными физико-химическими методами гидразидов карбоновых кислот. Весомый вклад в дело их изучения внесли академик ГАН Г.В. Цинцадзе, проф. Р.И. Мачхошвили и др.

Гидразиды карбоновых кислот и комплексы на их основе, обладающие биоактивными и энергоемкими свойствами, используются в различных отраслях техники и медицины. Например, известно применение препаратов на основе гидразида изоникотиновой кислоты в лечении туберкулеза [1, 2]. Гидразиды карбоновых кислот обладают ноотропными и антидепрессивными свойствами, улучшают функцию мозга [3]. Гидразидные комплексные соединения металлов как экологически безопасные химические вещества применяются в сельском хозяйстве в качестве эффективных регуляторов роста растений [4]. Многие гидразиды находят практическое применение для извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод [5], в качестве реагентов для формирования антикоррозионных покрытий металлов [6, 7] и т.д. Из-за широкого спектра использования имеется большое число публикаций по их синтезу, строению и свойствам. Исследования не теряют актуальности и в настоящее время.

В работе рассмотрены координационные соединения, содержащие как моно-, так и дигидразиды карбоновых кислот (ДГ); в частности, моногидразиды одноосновных бензойной, *m*-гидроксibenзойной кислот ($\text{BH}=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$, *m*- $\text{NBH}=\text{HO}\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})\text{NHNH}_2$) и дигидразиды двухосновных кислот: малоновой, янтарной и глутаровой ($\text{DM}=\text{H}_2\text{NHN}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\times\text{NHNH}_2$, $\text{DS}=\text{H}_2\text{NHN}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$, $\text{DG}=\text{H}_2\text{NHNOC}(\text{CH}_2)_3\text{CONHNH}_2$).

Комплексные соединения металлов с гидразидами карбоновых кислот сгруппированы по соотношению основных компонентов ($\text{M}:\text{Lig} = 1:1$ и $\text{M}:\text{Lig} = 1:2$) и по брутто-формулам: $\text{M}(\text{Lig})\text{XY}_n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}(\text{Lig})_2\text{XY}_n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}(\text{II}) = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sr}$; $\text{Lig} = \text{BH}, m\text{-NBH}, \text{DM}, \text{DS}, \text{DG}$, X, Y ($\text{X}, \text{Y} = \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{ClO}_4^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-$) — одинаковые или разные ацидолиганды, $n = 0-4$.

СТРУКТУРНАЯ ФУНКЦИЯ ГИДРАЗИДОВ

Строение координационных соединений металлов, содержащих моно- и дигидразиды, изучено рентгеноструктурным анализом (табл. 1). Оказалось, что независимо от химической природы гидразидов (количества групп CH_2) и их количества в комплексе, химической природы металла и аниона, молекулярной или ионной структуры соединения, молекула гидразида всегда находится во внутренней координационной сфере. Моногидразиды выполняют функцию бидентатного, циклообразующего лиганда, а дигидразиды — симметричную или асимметричную, бис-бидентатную, циклообразующую функцию. Координация с атомами металла происходит посредством атомов O и N(NH_2) гидразидкарбоновой группировки (ГКГ), образуя пятичленный металлоцикл. Атомы ГКГ O(1), C(1), N(1) и N(2) (рис. 1) находятся практически в одной плоскости, а циклы имеют конформацию *конверта*. Линия перегиба *конверта* проходит через атомы O...N(2) [8—32].

Исследования [14—32] показывают, что в координационных соединениях, содержащих дигидразиды карбоновых кислот, укладка дигидразидов характеризуется сложностью и специфичностью, что должно быть обусловлено геометрией лиганда. DM, DS и DG отличаются друг от друга лишь количеством групп CH_2 . В координированных моно- и дигидразидах карбоновых кислот одинаковые (соответствующие) фрагменты в основном повторяют конформацию некоординированной молекулы. Это, в первую очередь, касается ГКГ (в этом фрагменте геометрия группы —C(O)—NH— очень близка к геометрии пептидного звена [33]). В дигидразидах изменение углов между плоскими ГКГ в большом диапазоне ($78-120^\circ$) объясняется возможностью поворота вокруг связей C1—C_n, что определяет пластичность структурного фрагмента металл—лиганд—металл. Изменение двугранного угла преломления *конверта* в широком интервале ($0-23^\circ$) вызывает увеличение пластичности. Конкретные же значения углов между плоскостями определяются условиями удобства упаковки всех компонентов соединения в кристаллических структурах, которые, естественно, различны в зависимости от состава. Вполне

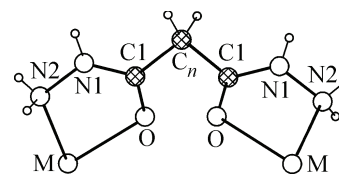
Т а б л и ц а 1

Некоторые кристаллографические параметры исследованных координационных соединений

№*	Структурная формула	Параметры элементарной ячейки (Å, град.)			Пр. гр.; Z	V, Å ³	R, %
		a; α	b; β	c; γ			
I	[Zn(BH) ₂ (NO ₂) ₂]	8,861(2)	9,965(1)	12,105(3)	P -1; 2	384,8(3)	8,9
		70,91(3)	69,01(3)	69,77(3)			
II	[Zn(BH) ₃](ClO ₄)BrH ₂ O	19,454(7)	16,045(8)	9,594(6)	P2 ₁ /n; 4	2752(3)	7,6
		90	90	66,7(2)			
III	[Co(<i>M</i> -HBH) ₂ (NCS) ₂] · 2H ₂ O	7,713(2)	8,316(2)	9,581(2)	P -1; 1	614,7(4)	2,3
		101,43(2)	107,19(2)	108,00(2)			
IV	[Mn ₂ (<i>M</i> -HBH) ₂ (SO ₄) ₂ (OH ₂) ₄]	14,418(3)	14,389(3)	5,815(1)	P2 ₁ /a; 2	1182,4(3)	2,3
		90	90	101,43(1)			
V	[Co(<i>M</i> -HBH) ₂ (OH ₂) ₂](NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	56,150(6)	20,045(2)	7,893(2)	Fdd2; 16	8883,8(4)	5,6
		90	90	90			
VI	[Cu(<i>M</i> -HBH) ₂ (OH ₂) ₂](NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	57,415(6)	19,760(2)	7,586(2)	Fdd2; 16	8606,5(3)	5,3
		90	90	90			
VII	[Cu(<i>M</i> -HBH) ₂ (OH ₂) ₂]SO ₄ · H ₂ O	7,154(3)	8,012(2)	20,061(2)	P2 ₁ ; 2	1149,8(7)	4,6
		90	90,56(2)	90			
VIII	[Fe ₂ (DM) ₂ (NCS) ₄] · 2H ₂ O	10,709(3)	8,478(2)	7,670(2)	P -1; 2	619,1(3)	2,6
		76,25(2)	101,62(2)	73,08(2)			
IX	[Fe(DM)(OH ₂) ₂](SO ₄)H ₂ O	11,529(1)	9,779(1)	11,792(1)	P2 ₁ /a; 4	1184,9(2)	2,0
		90	90	116,96(1)			
X	[Co ₂ (DM) ₂ (OH ₂) ₄](NO ₃) ₄ · 2H ₂ O	10,709(3)	8,478(2)	7,670(2)	P -1; 2	666,7(4)	2,4
		76,25(2)	101,62(2)	73,08(2)			
XI	[Co(DM)(OH ₂) ₂](SO ₄)H ₂ O	11,357(4)	9,649(3)	11,729(3)	P2 ₁ /a; 4	1166,3(6)	1,9
		90	90	116,72(2)			
XII	[Zn(DM)(OH ₂) ₂](SO ₄)H ₂ O	11,63(2)	11,78(2)	11,99(2)	P2 ₁ /b; 4	1248(6)	11,2
		90	90	130,5(5)			
XIII	[Co ₂ (DM) ₂ (OH ₂) ₄](NO ₃) ₃ (ClO ₄) · 2H ₂ O	10,519(2)	9,786(2)	7,803(2)	P -1; 2	682,0(2)	4,5
		102,04(2)	100,17(2)	114,63(3)			
XIV	[Co ₂ (DM) ₂ (OH ₂) ₄]I ₃ (NO ₃) · 4H ₂ O	17,831(3)	23,851(2)	7,453(1)	B2/b; 8	2961,4(8)	3,4
		90	90	110,90(1)			
XV	[Mn ₂ (DS) ₂ (NCS) ₄] · 2H ₂ O	7,585(1)	8,724(1)	10,903(1)	P -1; 2	668,0(3)	3,2
		104,78(1)	99,72(1)	100,52(1)			
XVI	[Sr(DS)(NO ₃) ₂ H ₂ O]	8,61(1)	7,22(1)	5,24(1)	P1; 1	312(1)	8,0
		77,9(3)	102,0(3)	90,1(3)			
XVII	[Ca(DG)(OH ₂) ₂]Cl ₂	15,385(2)	8,821(2)	5,595(3)	B2; 2	739,5(5)	6,1
		90	90	76,97(3)			
XVIII	[Mn(DM) ₂](SO ₄) · 4H ₂ O	11,582(2)	19,306(2)	8,142(1)	F222; 4	1820(6)	3,4
		90	90	90			
XIX	β-[Mn(DM) ₂]Cl ₂ · 2H ₂ O	7,322(3)	14,563(3)	15,07(3)	F222; 4	1606,9(2)	3,9
		90	90	90			
XX	α-[Mn(DM) ₂]Cl ₂ · 2H ₂ O	7,865(2)	13,130(2)	16,104(2)	Pbam; 4	1663,0(3)	2,4
		90	90	90			
XXI	[Mn(DM) ₂](NCS) ₂	14,706(3)	7,186(2)	16,031(4)	Iba2; 4	1694,5(5)	5,4
		90	90	90			
XXII	[Mn(DM) ₂](ClO ₄) ₂	17,258(5)	6,953(1)	14,870(5)	I222; 4	1784,3(6)	4,2
		90	90	90			
XXIII	[Mn(DM) ₂]I ₂	19,995(6)	6,885(1)	16,946(6)	C2/c; 4	1668,4(5)	3,8
		90	134,34(1)	90			
XXIV	[Mn(DM) ₂](ClO ₄)(NO ₃)H ₂ O	6,992(3)	15,207(7)	17,175(8)	I2am; 4	1826,0(1)	3,0
		90	90	90			
XXV	[Mn(DS) ₂](ClO ₄) ₂	10,336(2)	17,924(2)	11,543(2)	P2 ₁ /n; 4	1984,1(6)	7,1
		90	111,9(3)	90			

* В дальнейшем при обозначении соединений используются номера из таблицы.

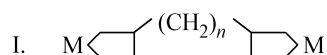
Рис. 1. Распределение и нумерация атомов в комплексе, содержащем дигидразид



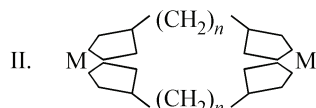
можно утверждать, что в геометриях координированного и свободного лиганда ДГ значительных различий не существует. Это указывает на то, что в амидной таутомерной форме ДГ нет значительного перераспределения электронной плотности между π - и σ -связями [9]. Неизменность геометрических характеристик DM касается одной половины лиганда в соединении XXIII, в котором связь Mn—N резко ослаблена (2,744(5) Å). Это единственный случай, когда DM выполняет тридентатную функцию.

ОСОБЕННОСТИ УПАКОВКИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

Дигидразиды карбоновых кислот как лиганды мостикового типа делятся на две группы. Первая группа — соединения со структурами, где дигидразиды карбоновых кислот выступают в роли одинарных бис-бидентантно-циклических мостиков.



Вторая группа — структуры, где дигидразиды карбоновых кислот выступают в роли двойных бис-бидентантно-циклических мостиков.



Второй тип мостиков между атомами металла в своем виде уникален. Присутствие двойных мостиков обусловлено не только существованием фрагментов $\leftarrow \text{NH}_2\text{—NH—C=O} \rightarrow$, но и угловой конфигурацией у атома C_n , $C1\text{—}C_n\text{—}C1$ фрагмента (см. рис. 1). В этом фрагменте из-за ординарной связи $C1\text{—}C_n$ ГКГ имеет возможность поворота вокруг этой связи как оси и определяет пластичность структурного фрагмента $M\langle(\text{ДГ})_2\rangle M$. В свою очередь, это обязательное условие для того, чтобы произошло оптимальное распределение в пространстве дигидразидов карбоновых кислот между молекулами растворителя и анионами разной природы. Рассматриваемые соединения распределяются по этим двум группам следующим образом: мостиками I типа — $\beta\text{-}[\text{Mn}(\text{DM})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mn}(\text{DM})_2](\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Fe}(\text{DM})(\text{OH}_2)_2](\text{SO}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{DM})(\text{OH}_2)_2]\times(\text{SO}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Zn}(\text{DM})(\text{OH}_2)_2](\text{SO}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}_2(\text{DM})_2(\text{OH}_2)_4]\text{I}_3(\text{NO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Sr}(\text{DS})(\text{NO}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ca}(\text{DG})(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_2$; мостиками II типа — $\alpha\text{-}[\text{Mn}(\text{DM})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mn}(\text{DM})_2](\text{NCS})_2$; $[\text{Mn}(\text{DM})_2]\times(\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Mn}(\text{DM})_2]\text{I}_2$; $[\text{Mn}(\text{DM})_2](\text{ClO}_4)(\text{NO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mn}(\text{DS})_2](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Fe}_2(\text{DM})_2(\text{NCS})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}_2(\text{DM})_2(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}_2(\text{DM})_2(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_3(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mn}_2(\text{DS})_2(\text{NCS})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Как видим, тип мостика зависит от природы аниона. Сульфаты образуют мостики I типа независимо от природы металла, его координационного числа и соотношения M:ДГ. Роданиды, перхлораты и иодиды образуют мостики II типа, а хлориды и нитраты — обоих типов. Например, существуют α - и β -модификации соединения $\text{Mn}(\text{DM})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что указывает на незначительное различие между энергиями кристаллической решетки. При наличии смешанных ацидолигандов также встречаются мостики двух типов.

Мостики I типа при соотношении M:ДГ = 1:2 образуют в структуре сетки (рис. 2, а) с четырехчленными узлами, т.е. создают две взаимопересекающиеся линии бус. При соотношении M:ДГ = 1:1 сетки обрываются и образуются бусы одного направления (см. рис. 2, б). В итоге получается структура типа полимерных бус вместо структуры полимерно-слоистого (сетка) типа.

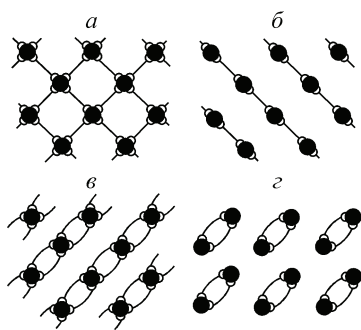


Рис. 2. Схема распределения связей М—Лиг—М в соединениях

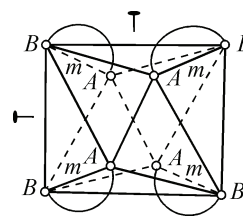


Рис. 3. Додекаэдр

Мостики II типа при соотношении М:ДГ = 1:2 образуют полимерные цепочки (в кольце два лиганда, см. рис. 2, в). При соотношении М:ДГ = 1:1 цепочки обрываются и образуются centrosymmetric димерные комплексы (в кольце два лиганда, см. рис. 2, г).

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ МЕТАЛЛОВ

Во всех соединениях с соотношением М:Лиг = 1:1 координационное число металла равно шести (в структурах II—XV полиэдрами являются более или менее искаженные октаэдры, ни в одном случае не образуется тригональной призмы). В соединениях же с соотношением М:Лиг = 1:2 металл имеет КЧ 8, необычное для 3d-элементов VII и VIII групп периодической системы. Необычные полиэдры встречаются также в соединениях I, XVI и XVII с КЧ металла 8, 9 и 8 соответственно. Увеличение КЧ в соединениях второго типа (М:Лиг = 1:2) в основном определяется стремлением лиганда максимально исчерпать свои координационные возможности. Для непереходных металлов Ca(II) и Sr(II) увеличение КЧ до 8 и 9 может быть обусловлено как стремлением лиганда занять четыре координационных места, так и увеличением ионного радиуса. В соединениях I и XVII—XXV восьмивершинный полиэдр имеет форму додекаэдра Хорда, который может быть искажен или в сторону тетрагональной антипризмы, или же в сторону двухшапочной тригональной призмы. Другие формы, включая куб, исключены.

Стереоизомеры в восьмивершинных полиэдрах обозначаются по тем ребрам полиэдра, которые охватываются металлоциклами. Естественно было ожидать формирования симметричных изомеров при наличии четырех одинаковых металлоциклов. Так как в комплексах ДГ лиганд координируется атомами разной природы, то хелатирование должно происходить по ребру *m*, которое соединяет узлы разных *A* и *B* типов (рис. 3) [34]. Действительно во всех структурах, рассмотренных в данной работе, реализуется самый симметричный вариант $m_A m_B / m_A m_B$, а в структуре XVIII — $m_N m_N / m_N m_N$ (индекс обозначает природу атома, находящегося в узле *B*).

Угловые искажения полиэдров металлов хорошо объясняются присутствием пятичленных металлоциклов. Внутрициклические углы при атоме металла во всех случаях меньше 90°. В октаэдрах эти углы находятся в интервале 73,1—78,4°, а в восьмивершинных комплексах — в интервале 63—70,2° (табл. 2), тогда как в додекаэдре, который не искажен хелатированием, валентные углы, противоположные *m* ребрам, должны иметь значение 73,5°. Можно предположить, что уменьшение внутрициклических углов при металле в восьмивершинных полиэдрах (63—70,2°) вызвано не столько стягивающим действием хелатирующих лигандов, сколько стерическими затруднениями в контактах между соседними лигандами — "теснотой", возникающей при координации металла сразу всеми атомами. В октаэдрических же комплексах уменьшение тех же углов (73,1—78,4°) должно быть обусловлено только стягивающим действием металлоциклов.

Т а б л и ц а 2

Некоторые линейные и угловые параметры $(\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O}))_2(\text{CH}_2)_n$, $n = 1, 2, 3$, Å, град.

№	Расстояние				Внутрициклический угол					Угол
	N1—N2	N2—C1	C1—O	C1—C _n	M	N2	N1	C1	O	C _n
DM	1,426(6) 1,423(6)	1,310(6) 1,319(7)	1,230(5) 1,256(6)	1,512(8) 1,518(7)	—	—	122,8(4) 120,9(4)	123,2(6) 122,8(6)	—	112,0(4)
VIII	1,416(5) 1,412(4)	1,320(4) 1,315(4)	1,238(4) 1,243(5)	1,517(6) 1,508(5)	73,15(6) 74,20(7)	110,0(4) 108,7(1)	117,7(3) 117,7(3)	121,6(4) 123,4(3)	117,3(1) 115,2(1)	107,9(3)
IX	1,427(4) 1,423(3)	1,318(3) 1,316(4)	1,237(3) 1,248(2)	1,513(5) 1,507(4)	75,6(1) 76,2(1)	108,1(1) 106,5(1)	117,8(2) 118,4(2)	122,5(3) 122,7(2)	115,7(2) 114,8(1)	108,9(3)
X	1,411(6) 1,422(7)	1,315(6) 1,320(5)	1,245(4) 1,239(5)	1,509(2) 1,515(9)	76,9(1) 77,6(2)	107,2(3) 108,2(2)	118,2(3) 118,3(4)	121,8(5) 123,5(7)	115,0(3) 112,3(6)	109,2(2)
XI	1,418(3) 1,406(4)	1,317(3) 1,318(4)	1,235(2) 1,241(4)	1,498(3) 1,496(5)	78,45(7) 77,88(7)	105,6(1) 107,6(2)	118,9(2) 117,8(2)	122,8(2) 122,6(3)	112,6(1) 113,7(2)	108,8(2)
XII	1,40(1) 1,46(1)	1,34(1) 1,41(2)	1,32(1) 1,27(1)	1,46(1) 1,52(1)	75,9(2) 76,9(2)	110,5(1) 107,1(2)	116,9(2) 117,4(2)	120,5(2) 121,0(2)	115,1(2) 115,6(2)	111,5(2)
XIII	1,414(6) 1,413(7)	1,321(8) 1,322(8)	1,228(7) 1,244(7)	1,523(5) 1,495(7)	77,5(2) 76,8(2)	108,1(5) 107,2(3)	118,1(6) 118,3(5)	123,9(4) 121,3(5)	118,2(2) 115,5(4)	109,2(3)
XIV	1,431(8) 1,413(7)	1,316(9) 1,350(1)	1,236(9) 1,210(1)	1,513(9) 1,508(8)	77,7(2) 78,2(2)	108,4(4) 107,9(4)	117,9(6) 116,8(6)	122,8(6) 123,2(5)	113,4(4) 113,3(4)	110,4(2)
XV	1,412(4) 1,419(3)	1,329(3) 1,324(4)	1,241(3) 1,240(4)	1,502(3) 1,505(4)	72,98(8) 71,98(8)	109,4(1) 106,9(1)	118,6(2) 118,1(2)	121,6(2) 122,7(2)	117,2(1) 118,1(1)	113,0(2) 113,6(2)
XVI	1,45(2) 1,38(2)	1,26(2) 1,31(2)	1,24(2) 1,26(2)	1,51(2) 1,54(2)	56(1) 63(1)	107(2) 109(2)	119(3) 124(3)	121(3) 125(3)	118(2) 117(2)	120(2) 108(7)
XVII	1,427(4)	1,342(6)	1,259(3)	1,484(4)	63,73(2)	108,8(2)	119,0(1)	121,1(1)	122,3(2)	112,1(1)
XVIII	1,428(2)	1,310(3)	1,243(3)	1,513(3)	67,6(1)	113,2(2)	117,7(1)	122,2(1)	118,0(2)	109,4(8)
XIX	1,417(3) 1,418(3)	1,322(3) 1,320(3)	1,237(3) 1,237(3)	1,504(4) 1,520(3)	68,31(7) 67,87(7)	111,4(2) 109,3(1)	117,6(2) 117,7(1)	122,7(2) 123,4(7)	118,3(2) 114,8(6)	110,7(2)
XX	1,420(3)	1,318(3)	1,238(3)	1,523(3)	68,44(7)	113,6(1)	118,4(4)	123,3(3)	115,9(1)	110,2(2)
XXI	1,377(9) 1,417(6)	1,34(1) 1,325(1)	1,263(9) 1,214(7)	1,51(1) 1,52(1)	65,5(2) 69,5(8)	124,5(4) 106,8(3)	107,6(5) 121,3(4)	123,3(6) 124,1(5)	118,1(4) 117,2(4)	110,9(5)
XXII	1,49(2) 1,32(2)	1,35(5) 1,30(7)	1,28(4) 1,21(5)	1,46(1) 1,21(5)	69(1) 66(1)	108(2) 106(3)	114(2) 121(3)	125(2) 122(3)	119(2) 123(3)	113(2) 108(3)
XXIII	1,437(5) 1,415(6)	1,340(4) 1,326(5)	1,235(5) 1,248(5)	1,501(5) 1,508(6)	64,5(8) 70,2(3)	105,4(2) 109,5(4)	115,2(5) 118,3(5)	124,4(1) 123,8(6)	128,9(4) 117,9(4)	108,7(5)
XXIV	1,411(4) 1,417(5)	1,320(4) 1,327(4)	1,230(4) 1,236(4)	1,505(5) 1,514(5)	68,20(8) 69,04(9)	108,2(3) 119,9(3)	118,2(3) 117,9(3)	123,7(3) 123,1(3)	121,2(1) 119,7(2)	108,7(2)
XXV	1,42(2) 1,41(3) 1,42(3) 1,32(2)	1,34(2) 1,37(2) 1,41(2) 1,35(3)	1,22(2) 1,23(2) 1,17(2) 1,26(2)	1,52(2) 1,51(3) 1,54(4) 1,46(2)	68,3(6) 68,1(5) 68,2(6) 66,2(6)	110(1) 109(1) 109(1) 111(1)	115(1) 114(1) 112(1) 118(1)	122(1) 122(1) 123(2) 118(1)	118(1) 122(1) 123(1) 122(1)	111(1) 109(1) 109(1) 109(1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование дает возможность высказать следующие соображения.

1. В комплексных соединениях на основе гидразидов карбоновых кислот, независимо от химической природы и количества гидразидов, химической природы металла и аниона, молекулярной или ионной структуры соединения, молекула гидразида всегда находится во внутренней координационной сфере. Моногидразиды выполняют функцию бидентатного, циклообразующего лиганда, а дигидразиды — симметричную или асимметричную, бис-бидентатную,

циклообразующую функцию. Координация с атомами металла происходит посредством атомов О и гидразидкарбоновой группировки $N(NH_2)$ с образованием пятичленного металлоцикла.

2. Координационные соединения с дигидрамидами карбоновых кислот можно классифицировать по признаку перераспределения исследуемых лигандов в связях —М—ДГ—М— в зависимости от соотношения М:ДГ и природы ацидолиганда. Их можно разделить на две группы:

I — пары атомов металла с одинарными бис-бидентатными мостиками,

II — пары атомов металла с двойными бис-бидентатными мостиками.

Тип мостика в соединении зависит от природы ацидолиганда.

Мостики первого типа при соотношении М:ДГ = 1:2 образуют сетки с восьмивершинными узлами, т.е. взаимопересекающиеся два ряда бус, а при соотношении М:ДГ = 1:1 сетки разрываются и образуют ряды бус только одного направления с шестивершинными узлами. Соответственно, структуру можно описать как полимерно-сеточного или полимерно-бусиночного строения. Мостики второго типа при соотношении М:ДГ = 1:2 образуют полимерные цепи с восьмивершинными узлами, а при соотношении М:ДГ = 1:1 цепи разрываются и создают centrosymmetric димеры с шестивершинными узлами.

В обоих случаях узел додекаэдр заменяется октаэдром.

3. Структурный тип гидразидосодержащих координационных соединений зависит от соотношения М:ДГ. Структурный тип при соотношении М:ДГ = 1:2 во всех случаях является ионным, полимерно-слоистым или полимерно-цепочечным, а при соотношении М:ДГ = 1:1 является полимерно-бусиночным или димерным. Полимерно-бусиночные соединения принадлежат только к полимерно-бусиночно-ионному структурному типу, а димерные — как к ионно-, так и к молекулярно-островным структурным типам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Противотуберкулезные препараты (<http://www.antibiotic.ru/ab/065-75.shtml>).
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т. 2. — Изд-во "Новая Волна", 2002.
3. Семина И.И., Шиловская Е.В., Тарасова Р.И. и др. // Хим.-фарм. журн. — 2002. — **36**, № 4. — С. 3 — 6.
4. Кравцов С.А. // Amer. Veget. Grow. — 1987. — **15**, N 6. — P. 17 — 21.
5. Зубарева Г.И. // Хим. пром-сть. — 2001. — № 10. — С.
6. Радушев А.В., Шейн А.Б., Аитов Р.Г. и др. // Защита металлов. — 1992. — **28**, № 5. — С. 845.
7. Аитов Р.Г., Шейн А.Б., Леснов А.Е., Радушев А.В. // Там же. — 1994. — **308**, № 5. — С. 548.
8. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Вардосанидзе Т.О., Тавберидзе М.Г. // Georg. Engineering News. — 2001. — N 1. — С. 100 — 104.
9. Миминошвили Э.Б. Рентгеноструктурное исследование координационных соединений биометаллов(II) с гидразидами карбоновых кислот, гуанидином и аминогуанидином, полученных химическим синтезом: Дис. ... докт. хим. наук. — Тбилиси: Изд-во ГТУ, 2003.
10. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А. и др. // Georg. Engineering News. — 2006. — N 1. — P. 90 — 93.
11. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Зазашвили С.Р., Беридзе Л.А. // Ibid. — N 2. — P. 245 — 246.
12. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Зазашвили С.Р., Беридзе Л.А. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 6. — С. 1196 — 1200.
13. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Зазашвили С.Р., Беридзе Л.А. // Там же. — 2008. — **49**, № 2. — С. 347 — 352.
14. Швелашвили А.Е., Вардосанидзе Т.О., Миминошвили Э.Б. Стереохимия некоторых координационных соединений металлов с дигидрамидами карбоновых кислот. — Тбилиси: Мецниереба, 1987.
15. Мачхошвили Р.И. Химия дигидразидокомплексов карбоновых металлов. — М.: Наука, 1996.
16. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Гогоршвили П.В. и др. // Журн. неорган. химии. — 1976. — **21**, № 1. — С. 292 — 293.
17. Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И., Миминошвили Э.Б. и др. // Там же. — 1980. — **25**, № 7. — С. 1779 — 1783.
18. Швелашвили А.Е., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н. и др. // Сообщ. АН Грузии. — 1983. — **110**, № 2. — С. 49 — 52.
19. Вардосанидзе Т.О., Швелашвили А.Е., Порай-Кошиц М.А., Соболев А.Н. // Журн. неорган. химии. — 1985. — **30**, № 1. — С. 364 — 367.

20. Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н., Швелашвили А.Е., Порай-Кошиц М.А. // Там же. – 1985. – **30**, № 7. – С. 1745 – 1751.
21. Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н., Швелашвили А.Е., Чарелишвили Л.Ш. // Сообщ. АН Грузии. – 1985. – **119**, № 2. – С. 305 – 308.
22. Швелашвили А.Е., Чарелишвили Л.Ш., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н. // Там же. – 1985. – **119**, № 3. – С. 528 – 532.
23. Жоржолгани Н.Б., Швелашвили А.Е., Соболев А.Н., Вардосанидзе Т.О. // Там же. – 1986. – **123**, № 3. – С. 541 – 544.
24. Швелашвили А.Е., Жоржолгани Н.Б., Соболев А.Н. и др. // Изв. АН Грузии. Сер. хим. – 1987. – **13**, № 2. – С. 102 – 110.
25. Швелашвили А.Е., Порай-Кошиц М.А., Вардосанидзе Т.О. и др. В сб. "Исследования в области химии и простых соединений некоторых пореходящих и редких металлов". – Тбилиси: Мецниереба, 1987. – С. 3 – 39.
26. Швелашвили А.Е., Чарелишвили Л.Ш., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н. // Сообщ. АН Грузии. – 1988. – **130**, № 1. – С. 89 – 92.
27. Чарелишвили Л.Ш., Швелашвили А.Е., Вардосанидзе Т.О., Соболев А.Н. // Там же. – 1988. – **130**, № 1. – С. 93 – 96.
28. Shvelashvili A.E., Vardosanidze T.O., Miminoshvili E.B. et al. // Twelfth Europ. Crystallographic meeting, V. 2. – 1989. – P. 314 – 319.
29. Швелашвили А.Е., Турманаули Г.С., Бешкенадзе И.А. и др. / Способ получения координационного соединения гексагидрата бромистого кобальта, гистидина и бензоилгидразина, проявляющего спазмолитическую активность. А.С. № 1575549, 04.12. 1987, 01.03.1990.
30. Швелашвили А.Е., Вардосанидзе Т.О., Миминошвили Э.Б. и др. // Координац. химия. – 1990. – **16**, № 12. – С. 1657 – 1660.
31. Миминошвили Э.Б., Швелашвили А.Е., Вардосанидзе Т.О. и др. // Сообщ. АН Грузии. – 1991. – **142**, № 2. – С. 313 – 316.
32. Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И. // Журн. неорган. химия. – 1996. – **41**, № 4. – С. 570 – 586.
33. Бландел Т., Джонсон Л. Кристаллография белка. – М.: Мир, 1979.
34. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 2. – С. 266 – 276.