

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ GeCl₄–ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОН 2-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ(2-ГИДРОКСИНАФТАЛИН-1)- КАРБАЛЬДЕГИДА–ZnCl₂–МЕТАНОЛ

© 2020 г. Н. В. Шматкова^{а,*}, И. И. Сейфуллина^а, Л. С. Скороход^а, А. Н. Морозов^б,
Л. Д. Попов^б, Г. А. Газиева^с

^а Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082 Украина

^б Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^с Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nshmatkova@ukr.net

Поступило в Редакцию 20 июля 2020 г.

После доработки 20 июля 2020 г.

Принято к печати 1 августа 2020 г.

Из систем изоникотиноилгидразон 2-гидроксибензол(2-гидроксиафтил-1)карбальдегида (H₂L)–GeCl₄–ZnCl₂–CH₃OH впервые выделены тетрахлоороцинкаты [Ge(LH)₂][ZnCl₄]·CH₃OH, в которых катионами служат протонированные по пиридиновому атому азота комплексы [Ge(L·H)₂]²⁺ с лигандами L, тридентатно координированными через азометиновый атом азота и атомы кислорода депротонированных гидроксизино- и гидроксигрупп. Комплексы исследованы с применением методов кондуктометрии, термогравиметрии, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

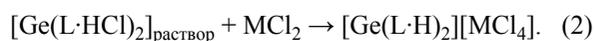
Ключевые слова: изоникотиноилгидразон, тетрахлоорид германия, тетрахлоороцинкат, комплекс германия(IV)

DOI: 10.31857/S0044460X2012015X

Функционализация молекул бензоилгидразонов 2-гидроксиаренкарбальдегидов (H₂L) введением аминогруппы в бензоильный фрагмент [1] либо замена последнего на β-, γ-пиридинкарбонильный [2, 3] в системе GeCl₄–гидразон (H₂L)–метанол (этанол) приводит к комплексам [Ge(L·HCl)₂] с лигандами, тридентатно координированными через азометиновый атом азота и атомы кислорода депротонированных гидроксизинной и гидроксигрупп, в гидрохлоридной форме [1–3]. Образование гидрохлоридной формы происходит за счёт протонирования удаленных от координационного узла германия(IV) атомов азота лиганда, в частности, пиридиновых, соляной кислотой, выделяющейся вследствие конкуренции реакций комплексообразования и сольволиза тетрахлоорида германия в спиртовой среде [4] (1).

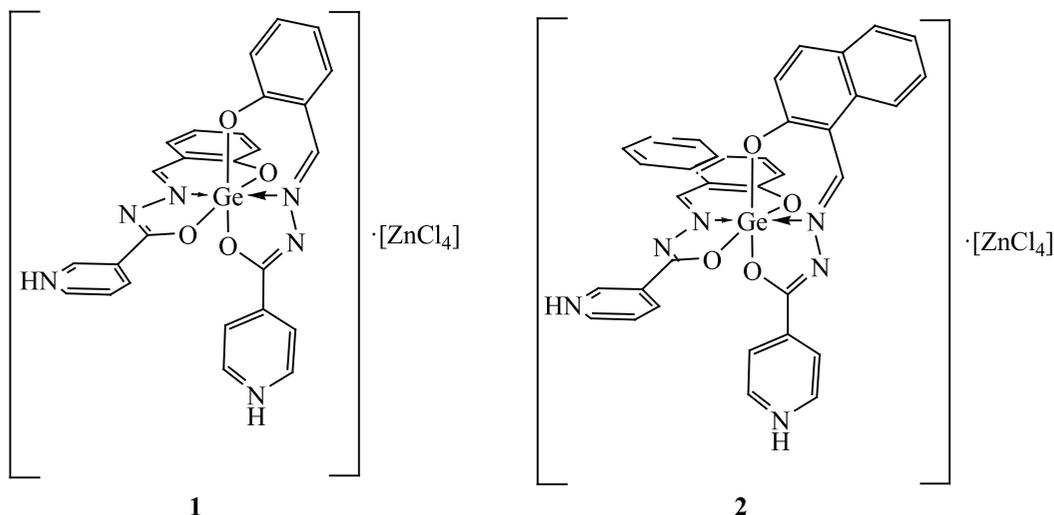


Исходя из уравнения (1), соответствующие тетрахлоорометаллаты комплексных катионов [Ge(L·H)₂]²⁺ могут быть получены при введении в систему (1) хлорида двухвалентного металла в условиях, исключающих предварительное образование осадка комплекса [Ge(L·HCl)₂], (2). Это подтверждено на примере реакции с CoCl₂ [5].



Нами получены подобные супрамолекулярные комплексные соли в системах GeCl₄–изоникотиноилгидразон 2-гидроксибензальдегида (H₂L) [или 2-гидроксиафталин-1-карбальдегида (H₂L')]–ZnCl₂–метанол и исследованы их строение и свойства. В молекулах супрамолекулярных солей

Схема 1.



такого типа присутствуют два физиологически активных фрагмента $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{H})_2]^{2+}$ [6, 7] и $[\text{MCl}_4]^{2-}$, где М – ионы биометаллов Co(II) [8], Zn(II) [9], что позволяет предполагать возможность их применения в медицине [10].

В системах GeCl_4 –изоникотиноилгидразон 2-гидроксиаренкарбальдегида $(\text{H}_2\text{L})\text{–GeCl}_4\text{–ZnCl}_2\text{–CH}_3\text{OH}$, по результатам элементного анализа, независимо от мольных соотношений исходных реагентов образуются соединения с соотношением $\text{Ge}:\text{H}_2\text{L}:\text{Zn}:\text{Cl} = 1:2:1:4$, что соответствует формулам $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{H})_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**), $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{H})_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) (схема 1). Подбором концентраций компонентов найдены оптимальные условия синтеза соединений **1** и **2**, исключая промежуточное выделение комплексов $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{HCl})_2]$ и $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{HCl})_2]$ [1, 2].

Комплексы **1**, **2** – кристаллические вещества, хорошо растворимые (с последующим разложе-

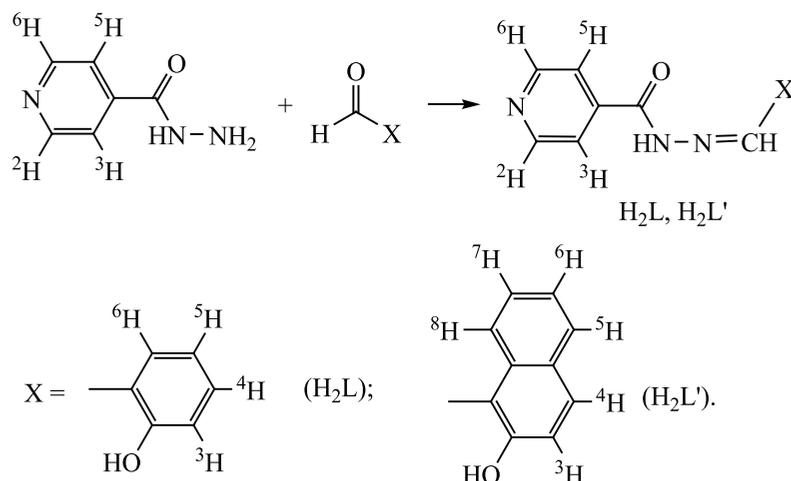
нием в течение 24 ч) в ДМФА и ДМСО, средне растворимые в CH_3OH , в CH_3CN (с разложением) и нерастворимые в ацетоне, нитробензоле, хлороформе. В свежеприготовленных растворах в ДМФА комплексы диссоциируют как бионные электролиты с молярной электропроводностью $\lambda = 68$ (**1**) и $72 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ (**2**) [11]. Состав десольватированных комплексов определяли по кривым ТГ (см. таблицу) и по результатам анализа продуктов их выдерживания при 90 (**1**) и 110°C (**2**).

Интерпретация кривых термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) показала, что после десольватации термораспад комплексов имеет ступенчатый характер. Первая стадия при $T_{\text{max}} = 300$ (**1**) и 310°C (**2**) сопровождается эндоэффектом с образованием продуктов дегидрохлорирования, в которых, по результатам термогравиметрического анализа при 230°C , мольное соотношение $\text{Ge}:\text{Zn}:\text{гидразон}:\text{Cl} = 1:1:2:2$ указывает на элиминирование в газовую фазу 2

Результаты исследования термической устойчивости сольватов комплексов **1** и **2**

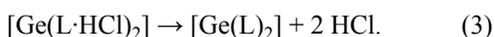
№	Температурный интервал по ТГ	T_{max} , °C (↑↓, ДТА)	Δm (ТГ), %	$\Delta m_{\text{теор}}$, %	Отнесение
1	80–180	100↓	4.0	4.01	– CH_3OH
	210–320	300↓	10.0	9.21	– 2HCl
	480–530	490↑; 520↑	25.5		
	530–770	750↑	16.0		
	770–980	890↑	20.0		
2	80–160	150↓	4.5	3.59	– CH_3OH
	230–320	310↓	8.1	8.18	– 2HCl
	520–560	550↑	38.8		
	560–660	600↑	14.5		
	660–850	830↑	12.7		

Схема 2.



моль HCl, что согласуется с величинами $\Delta m_{\text{выдерж}} = 9.5$ (**1**), 8.4% (**2**), $\Delta m_{\text{теор}}(-2\text{HCl})$, $\Delta m(\text{TГ})$ (см. таблицу) и подтверждается качественными реакциями выделяющегося газа на хлорид-ион (положительная проба с раствором AgNO_3) и на отсутствие Cl_2 (отрицательная проба с раствором KI).

Дегидрохлорирование комплексов **1** и **2**, сопровождающееся удалением двух ковалентно связанных хлорид-ионов от $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, происходит при более высокой температуре, чем от соответствующих комплексов $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{HCl})_2]$ [1, 2], выделение в газовую фазу молекул хлороводорода (3) из которых происходит в интервале 130–290°C ($T_{\text{max}} = 230\text{--}240\downarrow$).



При нагревании образцов комплексов **1** и **2** выше 480°C (см. таблицу) происходит окислительная термодеструкция органических частей молекул с образованием в качестве конечных продуктов термолитиза смеси GeO_2 и ZnO , что подтверждается хорошей сходимостью рассчитанных [23.5 (**1**), 20.8% (**2**)] и наблюдаемых на кривых ТГ масс остатков [24.5 (**1**), 21.4% (**2**)].

Анализ ИК спектров комплексов **1** и **2** [3, 5, 12–14] и структурно охарактеризованного комплекса $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{HCl})_2]$ [2] показал, что в них по сравнению с гидразонами {полосы (ν , см^{-1}) при 3380–3370 ш (ОН), 3223–3215 сл, 3190 сл (NH), 3050 сл, 2930 сл ($\text{CH}_{\text{кольца}}$), 1694–1682 с ($\text{C}=\text{O}$), 1625–1623 с ($\text{C}=\text{N}$), 1600 с, 1580 ср, 1490 ср ($\text{C}=\text{C}_{\text{кольца}}$), 1570–1560 ср [$\delta(\text{NH})$]} отсутствуют полосы $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$, вместо полосы $\delta(\text{NH})$ наблюдаются колебания группы $(\text{N}=\text{C}-\text{O})^-$ в области 1548–1546 см^{-1}

[2, 5] и появляются новые слабые полосы $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ и $\nu(\text{Ge}-\text{N})$ при ~ 680 и 620 см^{-1} [1–3]. Указанные изменения, а также интенсивные полосы скелетных колебаний фрагмента $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ в области 1610–1605 см^{-1} [12–14], свидетельствуют о существовании лигандов в енольной форме. Лиганды тридентатно связываются с германием через атом азота азометиновой группы и атомы кислорода депротонированных гидроксизинной и гидроксигрупп. В спектрах комплексов **1** и **2**, как и в спектре комплекса $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{HCl})_2]$ [2], деформационные колебания пиридинового кольца гипсохромно смещаются на 10–12 см^{-1} по сравнению с гидразонами ($\sim 400, 1000 \text{ см}^{-1}$), следовательно, в состав комплексов **1** и **2** входят лиганды, протонированные по пиридиному атому азота [2, 3].

Из практически одинакового набора основных полос поглощения в ИК спектрах всех комплексов следует, что в соединениях **1** и **2** комплексные катионы $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{H})_2]^{2+}$, $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{H})_2]^{2+}$ по составу и строению идентичны катионам в комплексах $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{HCl})_2]$ [3] и $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{HCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [2].

При сравнении спектров ЯМР ^1H комплекса $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{H})_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ **1** и гидразона H_2L зафиксировано исчезновение сигналов протонов групп $\text{Ar}-\text{OH}$ и $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$, наблюдавшихся в спектре H_2L , и заметное слабопольное смещение сигнала протона в группе $\text{CH}=\text{N}$ гидразонного фрагмента. Уширенный сигнал протона, связанного с пиридиновым атомом азота $\text{N}_{\text{py}}-\text{H}^+$, проявляется в спектре комплекса **1** при 4.95 м. д.

Аналогичные спектральные изменения зарегистрированы и в спектре ЯМР ^1H комплек-

са $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{H})_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ **2** по сравнению со спектром гидразона $\text{H}_2\text{L}'$. В спектре комплекса наблюдается довольно редкое совпадение химических сдвигов двух расщепленных сигналов химически неэквивалентных групп протонов при одновременном совпадении их вицинальных констант. В спектре комплекса **2** обнаружен сигнал, δ 8.08 м. д., имеющий форму идеального дублета со значением вицинальной константы 7.5 Гц (компоненты сигнала имеют небольшое различие в интенсивности вследствие эффекта Оверхаузера), при этом относительная интегральная интенсивность дублета соответствовала трем протонам. С учетом отсутствия в комплексе такого количества химически эквивалентных протонов (схема 2), этот сигнал, по-видимому, является суммой сигналов двух протонов $\text{H}^{3,5}$ (дублеты) пиридинового фрагмента и одного протона H^8 (дублет) нафталиновой части молекулы.

Данное предположение согласуется с тем, что при добавлении D_2O отмеченное вырождение снимается и дублет трансформируется в более сложный сигнал, представляющий собой наложение двух дублетов различной интенсивности. Более интенсивный сигнал (от протонов $\text{H}^{3,5}$ пиридинового фрагмента) смещается в слабое поле на 0.015 м. д. При протонном обмене (трансформация связи $\text{N}-\text{H}^+$ в $\text{N}-\text{D}^+$) вследствие некоторого возрастания относительной электроотрицательности изотопов с возрастанием их массового числа дезэкранирующее действие ядра атома дейтерия увеличивается и происходит уменьшение констант экранирования атомов водорода $\text{H}^{3,5}$ в пиридиновом цикле, а не в периферийной части молекулы (H^8). Это дополнительно подтверждает локализацию протона на атоме азота пиридинового кольца.

В спектрах ЯМР ^1H ранее полученных комплексов $\text{Ge}(\text{IV})$ с протонированной формой лигандов $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{HCl})_2]$, $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{HCl})_2]$ [2, 3, 14] наблюдается аналогичный уширенный сигнал протона $\text{N}_{\text{py}}-\text{H}^+$ в области 4.5–5.0 м. д., который отсутствует в спектрах комплексов-неэлектролитов $[\text{Ge}(\text{L})_2]$ и $[\text{Ge}(\text{L}')_2]$, полученных кристаллизацией $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{HCl})_2]$, $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{HCl})_2]$ из смеси CH_3OH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)– H_2O [14].

Таким образом, в условиях самосборки компонентов в системах $\text{H}_2\text{L}(\text{H}_2\text{L}')-\text{GeCl}_4-\text{ZnCl}_2$ -метанол образуются тетрахлороцинкатные анионы,

связанные с комплексными катионами $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{H})_2]^{2+}$ и $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{H})_2]^{2+}$ (4).



С учетом $3d^{10}$ -конфигурации Zn^{2+} , координационного числа цинка 4 и sp^3 -гибридизации его орбиталей, тетрахлороцинкатный анион представляет собой тетраэдр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры ($4000-200 \text{ см}^{-1}$) гидразонов H_2L , $\text{H}_2\text{L}'$ и комплексов **1**, **2**, таблетированных с KBr , записывали на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S. Спектры ЯМР ^1H растворов гидразонов H_2L , $\text{H}_2\text{L}'$ и комплексов $[\text{Ge}(\text{L})_2]$, $[\text{Ge}(\text{L}')_2]$, $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{HCl})_2]$, $[\text{Ge}(\text{L}'\cdot\text{HCl})_2]$, а также комплексов **1** и **2** в $\text{DMSO}-d_6$ регистрировали на спектрометрах VXR-300 Varian (300 МГц) и Varian Unity 300 (300 МГц). Химические сдвиги сигналов пересчитывали в шкалу ТМС.

Термогравиметрические исследования комплексов **1** и **2** проводили на Q-дерииватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин. Навеску вещества 100 мг помещали в платиновый тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия. Продукты отдельных стадий термолиты определяли в соответствии с кривыми ТГ, ДТГ и ДТА при изотермическом выдерживании комплексов при в пределах температуры соответствующих эффектов, убыль массы $\Delta m_{\text{выдерж}}$ (0.2–0.3%) совпадала с Δm на кривых ТГ. Полученные продукты пиролиза анализировали на содержание хлора и металлов. Количество цинка определяли методом комплексонометрии [15], германия – потенциометрическим титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты [16], а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV PerkinElmer; углерод, водород и азот определяли с помощью CHN -анализатора Flash EA 1112, хлор определяли по Шенигеру [17].

Удельную электропроводность свежеприготовленных 10^{-3} М. растворов комплексов измеряли в ДМФА с помощью цифрового измерителя Экономикс–эксперт, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [11].

В работе использовали тетрахлорид германия марки ОСЧ (d 1.89 г/см³), хлорид цинка, полученный дегидратацией кристаллогидрата $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

марки ОСЧ, гидразид изоникотиновой кислоты, 2-гидроксibenзойный альдегид и 2-гидроксиафталин-1-карбальдегид марки Ч, а также растворители ДМФА, ДМСО, ацетонитрил марки ОСЧ, этанол, хлороформ, ацетон марки ХЧ и метанол, диэтиловый эфир, очищенные и абсолютированные по методикам [18].

Изоникотиноилгидразоны 2-гидроксibenзальдегида (H_2L) и 2-гидроксиафталин-1-карбальдегида (H_2L') получены конденсацией гидразида изоникотиновой кислоты с альдегидами [2, 3] (схема 2). К насыщенным растворам 0.1 моль гидразида в этаноле прибавляли 0.1 моль альдегида, 0.5 мл CH_3COOH и кипятили до образования осадка H_2L' , который отделяли горячим фильтрованием и промывали метанолом. При получении гидразона H_2L реакционную смесь кипятили 1 ч с последующим выдерживанием при 20°C для полноты осаждения гидразона, который после отделения перекристаллизовывали из ацетонитрила. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюенты – хлороформ–ацетон, 1:10 (H_2L), и хлороформ–метанол, 20:1 (H_2L').

N' -[(2-Гидроксибензил)метилиден]пиридин-4-карбогидразид (H_2L). Выход 87%, т. пл. 249°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 6.94 м (2H, $H^{4,6}_{Ar}$), 7.33 т (1H, H^5_{Ar} , $^3J = 7.6$), 7.60 д (1H, H^3_{Ar} , $^3J = 8.1$), 7.85 д (2H, $H^{3,5}_{Py}$, $^3J = 5.7$), 8.70 с (1H, $CH=N$), 8.82 д (2H, $H^{2,6}_{Py}$, $^3J = 5.7$), 11.12 уш. с (1H, $NH-C=O$, 12.20 уш. с (1H, $Ar-OH$).

N' -(2-Гидроксиафталин-1-ил)метилиден]пиридин-4-карбогидразид (H_2L'). Выход 75%, т. пл. 255°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 6.94 м (2H, $H^{5,6}_{Naphth}$), 7.33 т (1H, H^7_{Naphth} , $J = 7.6$), 7.60 д (1H, H^4_{Naphth} , $J = 8.1$), 8.18 м (3H, H^8_{Naphth} , $H^{3,5}_{Py}$), 8.48 д (1H, H^3_{Naphth} , $J = 8.1$), 9.12 д (2H, $H^{2,6}_{Py}$, $J = 7.2$), 9.84 с (1H, $CH=N$), 12.64 уш. с (1H, $NH-C=O$), 13.01 уш. с (1H, $Ar-OH$).

Комплексы 1, 2. К горячему (~55°C) раствору 2×10^{-3} моль гидразона H_2L' в 75 мл или к взвеси гидразона H_2L в 20 мл абсолютного метанола прибавляли при перемешивании эквимолярное количество $GeCl_4$ (0.24 мл). Полученный желтый (H_2L) или оранжевый (H_2L') раствор выдерживали 5 мин при 50°C и прибавляли при перемешивании 2×10^{-3} моль $ZnCl_2$. Образовавшиеся желтые осадки комплексов **1** и **2** отделяли из теплых растворов, про-

мывали диэтиловым эфиром (2×5 мл) и сушили при 60°C до постоянной массы. Выход сольватов комплексов **79** (**1**) и **70%** (**2**).

Бис(N -[(2-оксифенил)метилиден]пиридиний-4-карбогидразоноат}тетрахлороцинкат германия(IV) (сольват с метанолом). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 4.95 уш. с (1H, NH^+), 6.78 д (1H, H^6_{Ar} , $^3J = 8.2$), 7.02 т (1H, H^4_{Ar} , $^3J = 7.6$), 7.52 т. д (1H, H^5_{Ar} , $^3J = 7.7$, $^4J = 1.8$), 7.77 д (1H, H^3_{Ar} , $^3J = 7.6$), 8.04 д (2H, $H^{3,5}_{Py}$, $^3J = 5.7$), 8.81 д (2H, $H^{2,6}_{Py}$, $^3J = 5.7$), 9.61 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 40.87; Н 3.08; Cl 17.96; Ge 9.15; N 10.71; Zn 8.18. $C_{27}H_{24}Cl_4GeN_6O_5Zn$. Вычислено, %: С 40.92; Н 3.03; Cl 17.94; Ge 9.17; N 10.61; Zn 8.21. M 792.35. Десольватированный комплекс **1**. Найдено, %: Cl 18.73; Ge 9.51; Zn 8.47. $C_{26}H_{20}Cl_4GeN_6O_4Zn$. Вычислено, %: Cl 18.71; Ge 9.55; Zn 8.50.

Бис{ N -[(2-оксинафталин-1-ил)метилиден]пиридиний-4-карбогидразоноат}тетрахлороцинкат германия(IV) (сольват с метанолом). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 5.54 уш. с (1H, NH^+), 6.97 д (1H, H^5_{Naphth} , $^3J = 7.5$), 7.51 т (1H, H^6_{Naphth} , $^3J = 7.5$), 7.70 т (1H, H^7_{Naphth} , $^3J = 7.6$), 7.90 д (1H, H^4_{Naphth} , $^3J = 8.1$), 8.08 д (3H, H^8_{Naphth} , $H^{3,5}_{Py}$, $^3J = 7.5$), 8.63 д (1H, H^3_{Naphth} , $^3J = 8.1$), 8.81 д (2H, $H^{2,6}_{Py}$, $^3J = 7.5$), 10.33 с (1H, $CH=N$). Найдено, %: С 46.05; Н 3.23; Cl 15.96; Ge 8.13; N 9.50; Zn 7.23. $C_{35}H_{28}Cl_4GeN_6O_5Zn$. Вычислено, %: С 47.10; Н 3.14; Cl 15.93; Ge 8.14; N 9.42; Zn 7.29. M 892.47. Десольватированный комплекс **2**. Найдено, %: Cl 16.50; Ge 8.41; Zn 7.51. $C_{34}H_{24}Cl_4GeN_6O_4Zn$. Вычислено, %: Cl 16.52; Ge 8.45; Zn 7.56.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // ЖНХ. 2005. Т. 50. Вып. 7. С. 1079; Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Starikova Z.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 50. N 7. P. 992. doi 9395,35400013146858.0050
2. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. // ЖНХ. 2007. Т. 52. Вып. 4. С. 550; Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. N 4. P. 486. doi 10.1134/S0036023607040055
3. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // ЖНХ. 2004. Т.49. № 3. С. 401; Seifullina I.I.,

- Shmatkova N.V., Starikova Z.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. Vol. 49. N 3. P. 352.
4. Назарова И.Н., Сейфуллина И.И., Белоусова Е.М., Чубарь Д.И. // ЖОХ. 1973. Т. 63. С. 1518.
 5. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Власенко В. Г., Тригуб А. Л., Левченков С. И., Хитрич Н.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 113; *Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Vlasenko V.G., Trigub A.L., Levchenkov S.I., Khitrich N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 1. P. 107. doi 10.1134/S1070363217010170
 6. Сейфуллина И.И. // Вісник ОНУ. 2007. Т. 13. № 2. С. 5.
 7. *Varbanets L.D., Kyrychenko A.N., Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Brovarskaya O.S., Yaroshenko L.V., Popov L.D.* // Biotechnol. Acta. 2016. Vol. 9. N 1. P. 64. doi 10.15407/biotech9.01.064
 8. Васильев А. Д., Головнев Н. Н. // ЖСХ. 2013. Т. 54. № 3. С. 553; *Vasilyev A.D., Golovnev N.N.* // J. Struct. Chem. 2013. Vol. 54. N 3. P. 607. doi 10.1134/S0022476613030219
 9. Головнев Н.Н., Наумов Н.Г., Бахтина А.А., Лыхин А.О. // ЖСХ. 2010. Т. 51. № 5. С. 1011; *Golovnev N.N., Naumov N.G., Bakhtina A.A., Lykhin A.O.* // J. Struct. Chem. 2010. Vol. 51. N 5. P. 980. doi 10.1007/s10947-010-0151-7
 10. Тожибоев А.Г., Тургунов К.К., Таиходжаев Б., Мусаева Г. В. // ЖСХ. 2005. Т. 46. № 5. С. 982.
 11. *Geary W.J.* // Coord. Chem. Rev. 1971. N 7. P. 81. doi 10.1016/S0010-8545(00)80009-0
 12. *Aggarwal R.C., Singh N.K., Singh R.P.* // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20. P. 2794. doi 10.1021/ic50223a012
 13. *Yin H.D., Hong M., Li G., Wang Da. Q.* // J. Organometallic Chem. 2005. Vol. 690. N 11. P. 3714. doi 10.1016/j.jorganchem.2005.04.049
 14. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Ткаченко В.Н. // Вопр. химии и хим. технол. 2004. Вып. 6. С. 33.
 15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. С. 360.
 16. Назаренко В.В. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. С. 116.
 17. *Cheng F.W.* // Microchem. J. 1959. Vol. 24. N 6. P. 989. doi 10.1016/0026-265X(59)90085-2
 18. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и строение. М.: ИЛ, 1958. 519 с.

Composition and Structure of Complexes in GeCl₄–2-Hydroxybenzene(2-hydroxynaphthalene-1)carbaldehyde Isonicotinoylhydrazone–ZnCl₂–Methanol

N. V. Shmatkova^{a,*}, I. I. Seifullina^a, L. S. Skorokhod^a, A. N. Morozov^b,
L. D. Popov^b, and G. A. Gazieva^c

^a Mechnikov Odessa National University, Odessa, 65082 Ukraine

^b South Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^c N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nshmatkova@ukr.net

Received July 20, 2020; revised July 20, 2020; accepted August 1, 2020

Tetrachlorozincates [Ge(L·H)₂][ZnCl₄]·CH₃OH were first isolated from the systems of isonicotinoylhydrazones of 2-hydroxybenz- and 2-hydroxy-1-naphthaldehydes (H₂L)–GeCl₄–ZnCl₂–CH₃OH, in which cations are the complexes [Ge(L·H)₂]²⁺ protonated at the exo-chelate pyridine atom of nitrogen, with tridentate coordination through the azomethine nitrogen atom and the oxygen atoms of the oxyazine and oxy groups ligands. The complexes were investigated by a combination of methods of conductometry, thermogravimetry, IR and PMR spectroscopy. The type of their electrolytic dissociation and the features of thermolysis were established.

Keywords: isonicotinoylhydrazone, germanium tetrachloride, tetrachlorocincate, germanium(IV) complex