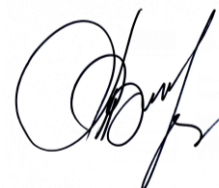


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О. В. БОГАТСЬКОГО**

МАНДЗІЙ ТАРАС ВАСИЛЬОВИЧ



УДК 541.49 + 546.302 + 547.234

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З
ГІДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса 2019

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова Міністерства освіти і науки України, м. Одеса

Науковий керівник: доктор хімічних наук, доцент
Кокшарова Тетяна Володимирівна
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, професор кафедри
неорганічної хімії та хімічної екології
м. Одеса

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Гельмбольдт Володимир Олегович
Одеський національний медичний університет,
завідувач кафедри фармацевтичної хімії
м. Одеса

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Желтвай Іван Іванович
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, старший науковий співробітник
відділу аналітичної хімії та фізико-хімії
координаційних сполук
м. Одеса

Захист відбудеться “1” жовтня 2019 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К.41.219.01 у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України (65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86).

Автореферат розісланий “20” серпня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук



Снурнікова О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Теоретичний інтерес до вивчення координації таких похідних карбонових кислот, як гідразиди та карбоксилат-аніони (тобто депротоновані форми кислот) зумовлений тим, що реакція комплексоутворення являє собою процес конкуренції за місце у внутрішній сфері координаційної сполуки. Разом з тим конкуруюча здатність гідразидного та ацидоліганда суттєво впливає на будову і властивості утвореного комплексу.

З практичної точки зору гідразиди ароматичних кислот та їхні комплекси з металами можуть бути корисними як лікарські форми, оскільки вони здатні виявляти різноманітну біологічну активність: протипухлинну, антитуберкульозну, антивірусну, антибактеріальну та протигрибкову, протисудомну, протигельмінтну, психотропну. Фізіологічна активність координаційних сполук d-металів з гідразидами може виявитися вищою, якщо як вихідні солі використовувати карбоксилати.

Однак дослідженню взаємодії гідразидів карбонових кислот з карбоксилатами 3d-металів досі не приділялося достатньої уваги. Публікації про комплекси карбоксилатів 3d-металів з органічними похідними гідразину носять розрізнений і вибіркового характеру, що не дозволяє прогнозувати їхній склад, будову і властивості залежно від узятих лігандів та аніонів, тоді як такі комплекси можуть мати широкий спектр корисних властивостей.

Тому представляється доцільним провести систематичні дослідження і виявити, якою мірою поєднання в молекулі комплексу гідразидного фрагменту і карбоксилат-аніона призводить до утворення комплексу з бажаним складом та властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і пов'язана з тематичними планами науково-дослідних робіт в рамках держбюджетних тем: № 209 «Дослідження будови та каталітичної здатності в редокс-реакціях координаційних сполук перехідних металів з ацидолігандами та кисень- і сірковмісними похідними гідразину» (Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України, № держреєстрації 0110U001838, 2010-2014) та № 148 «Синтез та будова координаційних сполук карбоксилатів 3d-металів з гідразидами карбонових та тіокарбамінових кислот» (Міністерство освіти і науки України, № держреєстрації 0116U003631, 2016-2018)

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – дослідження комплексоутворення карбоксилатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами арилкарбонових кислот та дослідження будови та властивостей виділених комплексів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Запропонувати методики синтезу та виділити в індивідуальному стані комплекси карбоксилатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами бензойної, фенілоцтової та ізонікотинової кислот.

2. Вивчити склад та будову синтезованих сполук та виявити фактори, що впливають на структуру координаційного вузла.

3. Дослідити фізико-хімічні властивості синтезованих сполук.

4. Встановити сфери можливого практичного застосування синтезованих сполук.

Об'єкт дослідження: координаційні сполуки карбоксилатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами арилкарбонових кислот.

Предмет дослідження: умови утворення, будова та властивості координаційних сполук карбоксилатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами арилкарбонових кислот.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач застосовували такі методи дослідження: елементний аналіз – для встановлення складу синтезованих сполук; рентгеноструктурний аналіз – для визначення кристалічної будови комплексів; ІЧ-спектроскопія – для встановлення локалізації зв'язків металів з гідразидами та карбоксилат-аніонами та наявності водневих зв'язків; електронна спектроскопія дифузного відбиття – для визначення координаційних поліедрів; диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи – для дослідження термічної стійкості синтезованих сполук; ЕПР та магнетохімія – для доведення двовалентного стану купруму; люмінесцентна спектроскопія – для визначення люмінесцентних властивостей комплексів; мікробіологічні методи – для визначення біологічної активності комплексів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше синтезовані та ідентифіковані 52 комплексні сполуки кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами бензойної, фенілоцтової та ізонікотинової кислот з аніонами валеріанової, бензойної, малонової, фталевої, саліцилової, 5-сульфосаліцилової кислот.

Встановлено кристалічні структури 8 синтезованих сполук методом РСА.

Виявлено тенденції до комплексоутворення в залежності від природи замісника в молекулі гідразиду та конкуруючої здатності карбоксилат-аніонів.

Показано стабілізуючий ефект арилкарбоксилат-аніонів на стійкість гідразидів до окислення купрумом(II).

Практичне значення одержаних результатів. Отримано дані, які розширюють фундаментальні знання в області координаційної хімії карбоксилатних комплексів перехідних металів з нітрогеновмісними лігандами.

Запропоновані методики синтезу можуть бути використані для розробки методик синтезу координаційних сполук 3d-металів з іншими гідразидами та аніонами інших карбонових кислот.

Синтезовані координаційні сполуки можуть знайти застосування як антибактеріальні та фунгіцидні агенти.

Комплекси саліцилату та 5-сульфосаліцилату цинку з бензгідразидом та 5-сульфосаліцилату цинку з фенілацетгідразидом проявляють люмінесценцію і можуть бути перспективними для створення нових люмінесцентних матеріалів.

Результати даного дослідження використовуються при проведенні спеціального практикуму для студентів-бакалаврів ОНУ імені І.І. Мечникова «Синтез, будова та реакційна здатність у редокс-реакціях координаційних сполук».

Особистий внесок здобувача. Автором спільно з науковим керівником д.х.н., доц. Кокшаровою Т.В. теоретично обґрунтовані і сформульовані ідея дослідження, постановка завдань і вибір об'єктів дослідження, самостійно виконані повністю синтез усіх арилгідрозидів, більша частина синтезу вихідних карбоксилатів та вивчених координаційних сполук, хімічний аналіз синтезованих сполук, реєстрація ІЧ спектрів, вирощені монокристали. Автор брав участь в обробці, аналізуванні, інтерпретації і узагальненні отриманих результатів, а також в обґрунтуванні і формулюванні основних положень і висновків дисертації.

Дані РСА отримані в Інституті загальної і неорганічної хімії ім. Н.С. Курнакова РАН (Москва) та інтерпретовані спільно з д.х.н. Сергієнком В.С. та його співробітниками, а також в Університеті Марії Кюрі-Склодовської (Люблін, Польща) та інтерпретовані разом з О. Савченко. Спектри дифузного відбиття отримані та інтерпретовані спільно з к.х.н. Стояною І.В. (Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Одеса). Вивчення магнітних властивостей проводились спільно з д.ф.-м.н., с.н.с. Голубом В.О. (Інститут магнетизму НАН України, Київ). Дослідження антимікробної активності проводились спільно з к.б.н., доц. Зінченко О.Ю. (ОНУ). Спектри люмінесценції отримані і інтерпретовані спільно з к.х.н. Фадєєвим Є.М. (Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України, Одеса). Усім вказаним колегам і співавторам публікацій автор висловлює свою щирю подяку.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені на наукових конференціях: XIX та XX Українські конференції з неорганічної хімії (Одеса, 2014, Дніпро, 2018); XV наукова конференція «Львівські хімічні читання» (Львів, 2015); IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016); VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання» (Харків, 2016); XVII міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2016); XIX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School “Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds” (Nizhny Novgorod, 2017); Sviridov Readings 2018. 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education (Minsk, 2018).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 12 статей, з яких 10 входять в наукометричні бази даних Scopus і WOS, 9 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях.

Структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 208 сторінках друкованого тексту і складається зі вступу, 7 розділів, підсумків дослідження, висновків, списку використаних джерел та додатків, містить 21 рисунок і 59 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** систематизовані відомості про координаційні сполуки 3d-металів з бензгідразидом та ізонікотингідразидом, розглянуто дані про комплекси 3d-металів з N-вмісними лігандами та аніонами монокарбонових та дикарбонових кислот, саліцилатами та сульфосаліцилатами.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин, фізико-хімічні методи дослідження, використані у роботі, методику визначення антимікробних властивостей досліджуваних сполук, принципи моделювання біоплівки та методику визначення впливу сполук на формування біоплівки.

У **третьому розділі** описано синтез, будову та властивості координаційних сполук монокарбоксилатів (валератів та бензоатів) 3d-металів з гідрازیдами арилкарбонових кислот (бензгідразидом, фенілацетгідразидом, ізонікотингідразидом). Для бензгідразиду комплекси із співвідношенням метал-ліганд 1: 3 виділяються для бензоатів Co, Ni, Zn, при цьому для нікол(II) бензоату при співвідношенні реагентів 1:2 вдається виділити також комплекс складу 1:2. Для валератів ніколу(II) і цинку співвідношення метал-ліганд становить 1:2, а для кобальт(II) валерату – 1:3. В ІЧ спектрах усіх валератних комплексів з бензгідразидом відбувається підвищення частоти смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$, для бензоатних комплексів ця смуга знижується. Порівняння частоти $\nu(\text{C}=\text{O})$ за умов відсутності водневих зв'язків у вихідному бензгідразиді та комплексах показує зсув до нижчих частот і для валератів, і для бензоатів.

Значніша величина зниження $\nu(\text{C}=\text{O})$ для бензоатних комплексів порівняно з валератними може вказувати на більшу міцність зв'язку металу з лігандом у випадку бензоатів.

З фенілацетгідразидом і валерати, і бензоати Co, Ni, Zn утворюють комплекси складу 1:3. Для усіх комплексів з фенілацетгідразидом $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ІЧ спектрах підвищується.

Структуру $[\text{Ni}(\text{Phz})_3](\text{Benz})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ було встановлено методом РСА (рис.1). Кристали побудовані з комплексних катіонів $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]^{2+}$, аніонів $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ і кристалізаційних молекул води

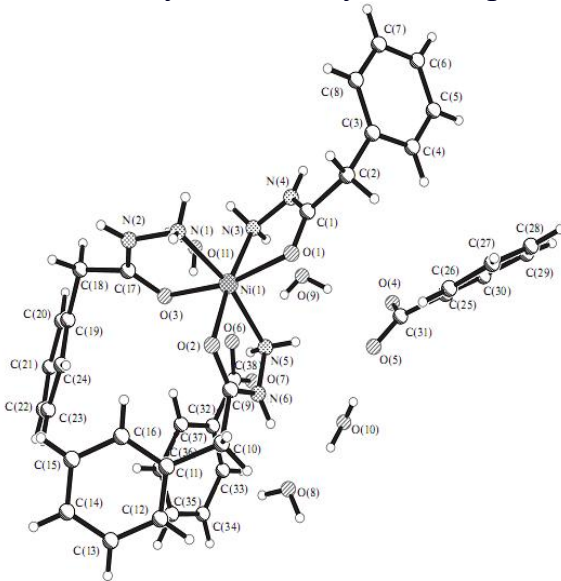


Рис.1. Структура комплексу $[\text{Ni}(\text{Phz})_3](\text{Benz})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

З ізонікотингідразидом для бензоатів ніколу(II) і кобальту(II), а також для цинк валерату реалізуються сполуки складу M-L 1: 1, для нікол(II) валерату і цинк бензоату - 1:2, для кобальт(II) валерату - 1: 3. Отже, для валератів кобальту(II) і ніколу(II) координується більше число молекул гідразиду, ніж для бензоатів, а для цинку - навпаки. До складу всіх валератних комплексів з ізонікотингідразидом входить вода, а з бензоатних - лише до складу бензоатного комплексу кобальту(II). Отже, можна припустити, що валератні аніони зв'язані з металами менш міцно, що дозволяє молекулам води успішніше конкурувати за місця у складі комплексних сполук з валерат-аніонами, ніж з бензоат-аніонами.

Четвертий розділ присвячений координаційним сполукам дикарбоксилатів (малонатів та фталатів) 3d-металів з гідрозидами арилкарбонових кислот.

Із малонатних комплексів із бензгідрозидом та фенілацетгідрозидом співвідношення метал : гідрозид становить 1:3 в усіх випадках, за винятком бензгідрозидного комплексу кобальту(II) та фенілацетгідрозидного комплексу купруму(II), де це співвідношення дорівнює 1:1. Однак РСА показав, що в комплексі купруму(II) при формальному співвідношенні 1:1 один атом купруму(II) координований з двома молекулами фенілацетгідрозиду (рис. 2), а другий - з двома малонат-іонами, утворюючи бісхелатний йон (рис. 3), тоді як у випадку комплексу кобальту(II) малонату з бензгідрозидом атом металу координований одночасно і бензгідрозидом, і малонат-аніоном (рис. 4).

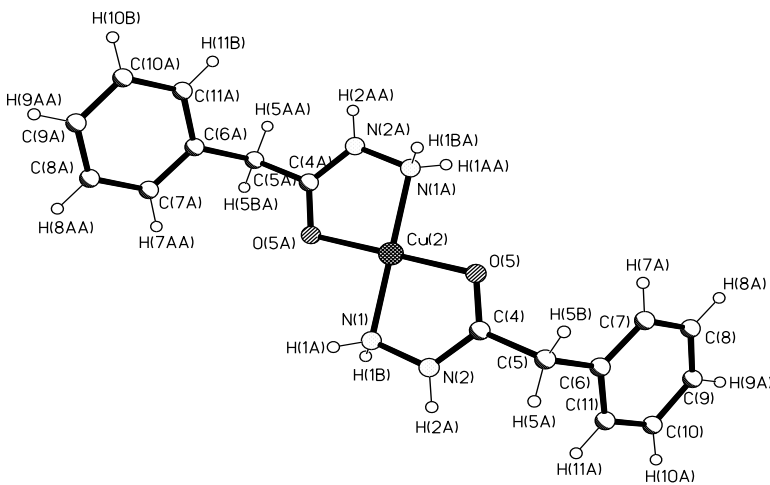


Рис. 2. Будова комплексного катіона $[\text{Cu}(2)(\text{Phz})_2]^{2+}$.

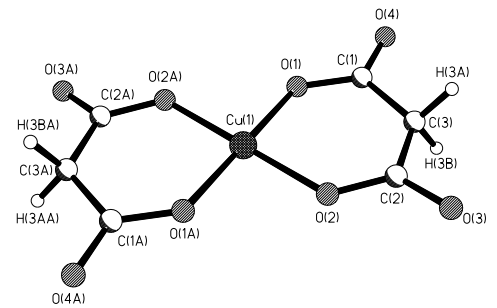
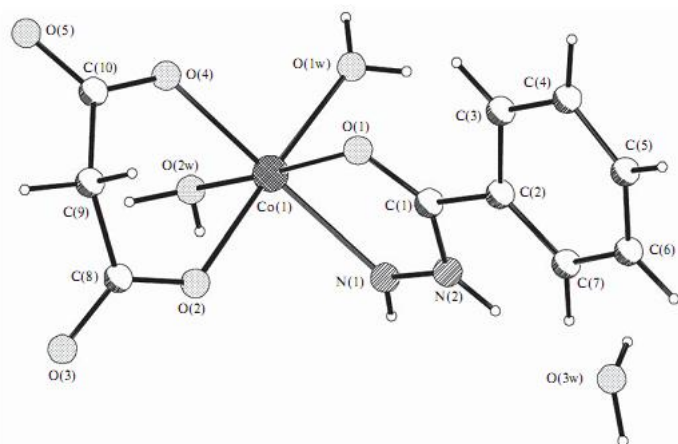


Рис. 3. Будова комплексного аніона $[\text{Cu}(1)(\text{Mal})_2]^{2-}$.

Отже, структурні одиниці сполуки $[\text{Cu}(\text{Phz})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ - комплексні катіони $[\text{Cu}(1)(\text{Phz})_2]^{2+}$, комплексні аніони $[\text{Cu}(2)(\text{Mal})_2]^{2-}$ та кристалізаційні молекули води. Обидва центросиметричні комплексні іони мають викривлену квадратну координацію: атом $\text{Cu}(1)$ катіона - чотири атомами кисню двох бідентатно-хелатних малонат-іонів (середн. $\text{Cu}(1) - \text{O}$ $1.900(4) \pm 0.013 \text{ \AA}$, атом $\text{Cu}(2)$ аніона - двома атомами кисню і двома атомами нітрогену двох бідентатно-хелатних молекул фенілацетгідрозиду ($\text{Cu}(2) - \text{O}(5)$ $1.958(4)$, $\text{Cu}(2) - \text{N}(1)$ $1.983(5) \text{ \AA}$, хелатний кут $\text{O}(5)\text{Cu}(2)\text{N}(1)$ $83,8(2)^\circ$). При координації з атомами купруму іонів Mal^{2-} і молекул Phz замикаються по два еквівалентні металоцикли - відповідно шестичленні $\text{Cu}(1)\text{OC}_3\text{O}$ (А) і п'ятичленні $\text{Cu}(2)\text{N}_2\text{CO}$ (Б).

Кристали $[\text{Co}(\text{Bhz})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ побудовані з комплексних молекул $[\text{Co}(\text{Bhz})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ і молекул кристалізаційної води. Атом кобальту знаходиться у центрі викривленого октаедра, що складається з двох атомів кисню малонатного ліганда, атомів нітрогену та кисню бензгідрозиду та двох молекул води у цис-позиції одна до одної. Малонатний ліганд утворює шестичленний, а бензгідрозид - п'ятичленний хелатні цикли. Молекули об'єднані великим числом водневих зв'язків.



Для решти комплексів малонатів з бензгідразидом та фенілацетгідразидом методом ІЧ також підтверджена координація через кисень та нітроген.

Для фталатів Co, Ni, Zn з бензгідразидом та ізонікотингідразидом в усіх випадках утворюються комплекси складу метал: ліганд 1:2, у випадку бензгідразидного комплексу

Рис.4. Конфігурація комплексної молекули [Co(Bhz)(Mal)(H₂O)₂]H₂O

нікол(II) фталату - 1:3. Фталат-аніон до складу ізонікотингідразидних комплексів ніколу (II) і цинку входить у монодепротонованій формі, а до комплексу кобальту(II) і усіх бензгідразидних комплексів – у двічі депротонованій. Всі сполуки, за винятком фталатних сполук кобальту(II) і бензгідразидного комплексу ніколу(II) не містять зв'язану воду. Зміна смуг поглинання в ІЧ спектрах свідчить на користь бідентатної координації обох лігандів через кисень і нітроген гідразидної групи.

У **п'ятому розділі** описано координаційні сполуки саліцилатів та сульфосаліцилатів з гідрازیдами арилкарбонових кислот. З бензгідразидом для саліцилатів ніколу(II) і цинку реалізуються комплекси складу метал: ліганд 1:1, для сульфосаліцилату цинку – 1:2, у решті випадків – 1:3. Усі сполуки з бензгідразидом містять однозарядні саліцилат- та сульфосаліцилат-аніони (HSal⁻ та H₂SSal⁻ відповідно), за винятком нікол(II) сульфосаліцилатного комплексу, де міститься двозарядний аніон HSSal²⁻. Особливий випадок становить комплекс кобальту(II) [Co(Bhz)₃](OH)Cl(H₃Ssal)·H₂O, синтезований при нестачі луку та кислоти, до складу якого увійшли протийони Cl⁻ та OH⁻, а сульфосаліцилова кислота знаходиться у молекулярній формі, що доведено методом PCA (рис. 5, 6).

Кристали [Co(Bhz)₃](OH)Cl(H₃Ssal)·H₂O побудовані з комплексних катіонів [Co(Bhz)₃]²⁺, у зовнішній сфері знаходяться аніони OH⁻ і Cl⁻, молекули сульфосаліцилової кислоти H₃Ssal і розвпорядкована по двох позиціях молекула H₂O. Усі вони об'єднані між собою системою водневих зв'язків. У комплексному катіоні центральний атом Co²⁺ знаходиться в оточенні з трьох молекул бензгідразиду. Практично плоскі п'ятичленні металоцикли у комплексному катіоні розгорнуті по "правилу гвинта", утворюючи між собою двогранні кути 111°, 92° і 85°. Площини фенольних циклів розгорнуто відносно "своїх" металоциклів; відповідні двогранні кути: 17°, 17° і 6°. У другій координаційній сфері комплексу

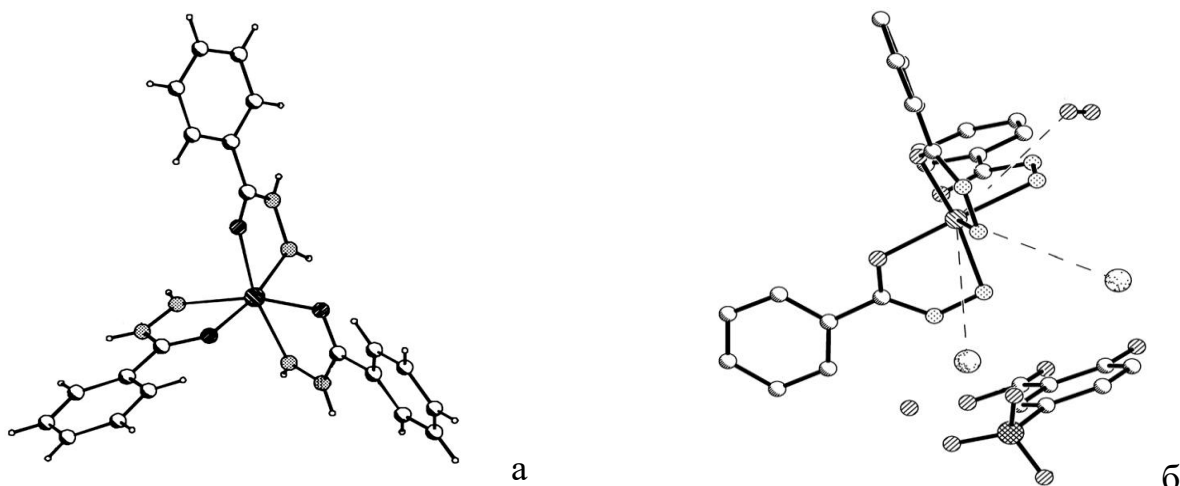


Рис. 5. Структура $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$: а - будова комплексного катіона $[\text{Co}(\text{Bhz})_3]^{2+}$, б - структурні елементи (молекула 5-сульфосалицилової кислоти, аніони Cl^- і OH^- , розвпорядкована молекула H_2O), розміщені в другій координаційній сфері.

Со розміщуються два аніони Cl^- ($\text{Co} \dots \text{Cl}$ 4,05 і 4,26 Å) і аніон OH^- ($\text{Co} \dots \text{O}$ 4.32 Å), а також розвпорядкована по двох позиціях молекула H_2O ($\text{Co} \dots \text{O}$ 4.35 Å).

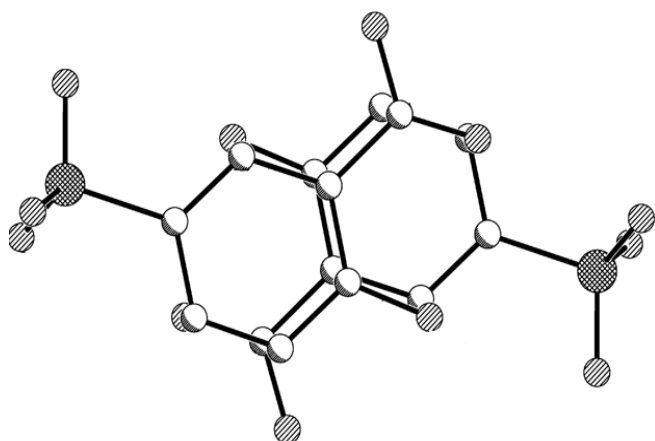


Рис. 6. Центросиметричний димер з молекул H_3Ssal кислоти.

Крім того, у другій координаційній сфері знаходиться молекулярний димер з двох молекул сульфосалицилової кислоти, зв'язаних центром інверсії і укріплених внутрішніми водневими зв'язками $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ (8). У цьому димері всі атоми двох молекул H_3Ssal знаходяться попарно в заслоненому стані, що дуже рідко зустрічається при π - π -стекінг-взаємодіях.

Сполуку $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$ було перекристалізовано із суміші ізопропанол – етанол – вода, випали кристали, структуру яких було визначено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що кристали побудовані з ансамблів, що складаються з трьох комплексних катіонів $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]^{2+}$ і трьох аніонів HSSal^{2-} у зовнішній сфері, два з яких зв'язані міцними водневими зв'язками і утворюють чотирьохзарядний димер (рис. 7).

У комплексному катіоні (рис. 8) центральний атом Ni^{2+} знаходиться в оточенні з трьох атомів кисню та трьох атомів нітрогену від трьох молекул бензгідрозиду. Практично плоскі п'ятичленні металоцикли у комплексному катіоні розгорнуті по "правилу гвинта", структуру доповнюють 7 молекул кристалізаційної води і молекула ізопропанолу (розчинник). Усі вони об'єднані між собою системою водневих зв'язків.

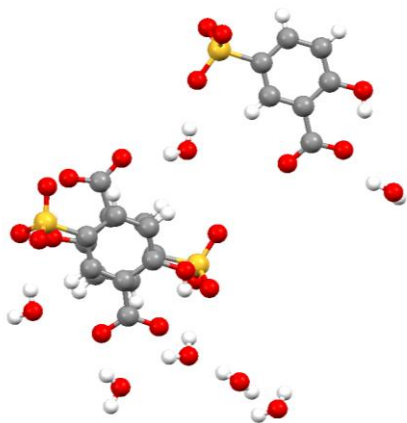


Рис. 7. Структура чотирьохзарядного аніона

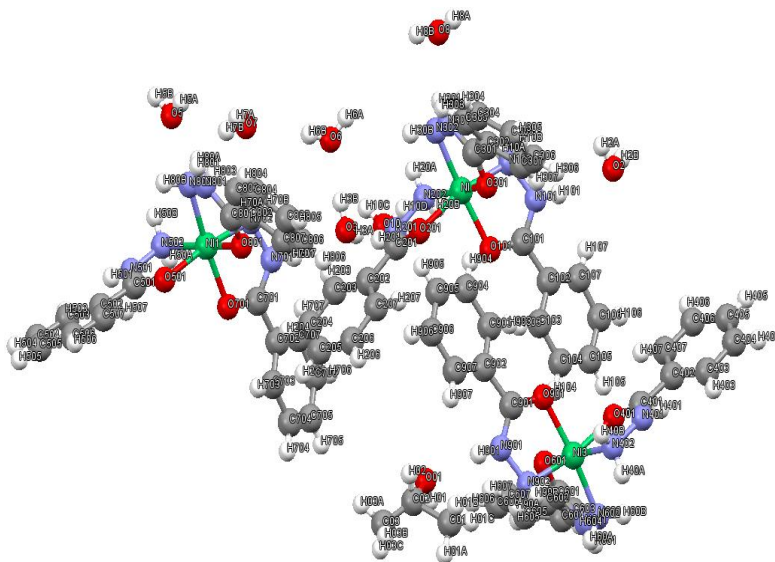


Рис. 8. Будова комплексних катіонів та позиції молекул води

Методом PCA було визначено будову сполуки $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ (рис. 9). Кристали побудовані з нейтральних молекул $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$, в яких п'ятичленні металоцикли гідразидного ліганда лежать в одній площині, а в аксіальному положенні лежать атоми кисню сульфогрупи монодепротонованої сульфосалицилової кислоти H_2SSal^- , таким чином добудовуючи координаційний поліедр до октаедра. Усі вони об'єднані між собою системою водневих зв'язків. Дана сполука є ізоструктурною з відповідним комплексом купруму (рис. 10.).

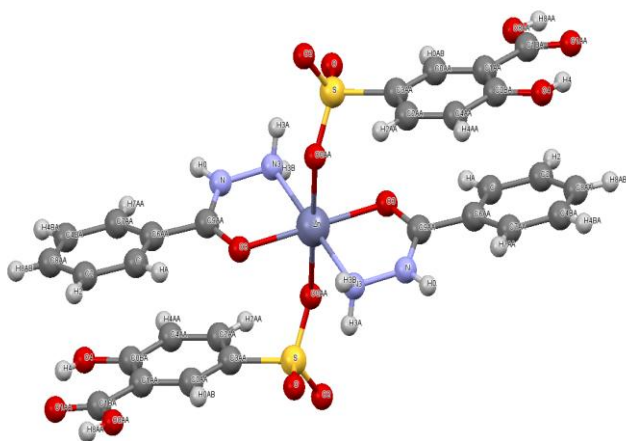


Рис. 9. Структура комплексу $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

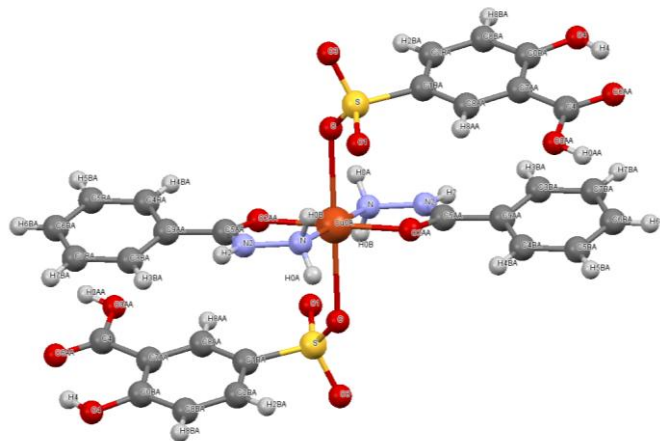


Рис. 10. Структура комплексу $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

Найбільші зміни в ІЧ спектрах сульфосалицилатних комплексів стосуються смуг поглинання групи SO_3H . Смуги $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ у спектрі вільної кислоти проявляються при 1234, 1203, 1165, 1134 cm^{-1} . Для комплексу $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{SSal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, що містить молекулярну (недепротоновану) сульфосалицилову кислоту, число цих смуг зростає, що може бути пояснено зменшенням симетрії групи SO_3H при зв'язуванні кислоти у комплексну сполуку. У

спектрах решти комплексів число смуг $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ зменшується до двох. Число смуг $\nu_s(\text{SO}_2)$ (1084, 1065, 1026 cm^{-1}) у спектрі вільної кислоти зменшується з трьох до двох для усіх комплексів.

Для саліцилатних комплексів з бензгідрозидом аналіз ІЧ спектрів дозволяє припускати координацію бензгідрозиду через оксиген та нітроген, а відносно невеликі значення $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ (різниця між ν_{as} - ν_s для вихідних солей та комплексів на їхній основі) (близько 20 cm^{-1} для всіх досліджених металів) відповідають незначній зміні симетрії саліцилат-аніону при комплексоутворенні, що дозволяє припускати внутрішньосферний бідентатний характер аніону в комплексах складу 1:1 (Ni, Zn) і зовнішньосферний в комплексі кобальту(II) складу 1:3.

Серед досліджених у роботі сполук комплекси, що містять у своєму складі саліцилат- та сульфосаліцилат-аніони, мають найбільш інтенсивну люмінесценцію при збудженні в УФ області спектру. Маскимуми смуг люмінесценції знаходяться в області 410-430 нм, що зумовлює блакитний колір емісії.

Спектри збудження люмінесценції (рис. 11) містять широкі смуги в УФ-області спектру з максимумами при 280-335 нм, які відповідають $n-\pi^*$ та $\pi-\pi^*$ переходам органічних лігандів. У разі комплексу $[\text{Zn}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ максимумами збудження (290, 335 нм) та форма спектру відповідають таким для кристалічного саліцилату натрію, а спектр збудження $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ є аналогічним спектру сульфосаліцилату натрію. Таким чином, можна зробити висновок, що саме органічні протиіони, що знаходяться у зовнішній координаційній сфері комплексу, є відповідальними за люмінесценцію даних сполук. Підтвердженням цього також є той факт, що комплекси, в яких відсутні ароматичні аніони у зовнішній сфері, наприклад, комплекси з малонат-аніонами, виявляють набагато слабшу люмінесценцію.

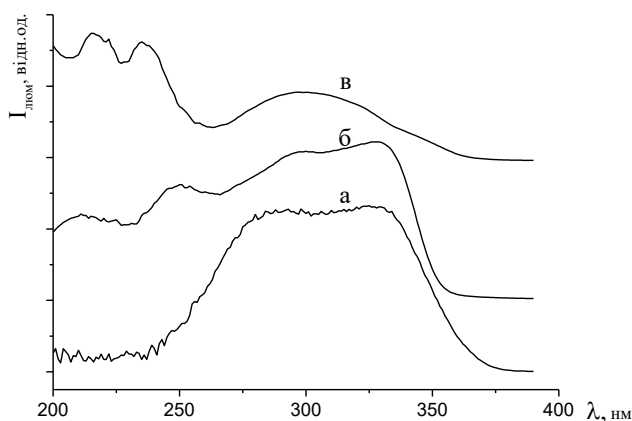


Рис. 11. Спектри збудження люмінесценції $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ (а), $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{HSSal})$ (б), $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{H}_2\text{SSal})_2$ (в)

Інтенсивність люмінесценції (I), наведена у табл. 1, є відносною і виражена у відсотках, притому, що інтенсивність люмінесцентного стандарту – саліцилату натрію - прийнято за 100%. Квантовий вихід комплексів вимірювали відносним

методом при порівнянні з саліцилатом натрію, квантовий вихід якого (Φ) складає близько 60%.

Таблиця 1

Спектрально-люмінесцентні характеристики комплексів 3d-металів з бензгідразидом та ароматичними карбоксилат-аніонами

Сполука	$\lambda_{зб}$, нм	$\lambda_{люм}$, нм	I, %	R, %	Φ , %
Bhz	330	450	1,40	17,8	0,4
[Zn(Bhz) ₂ (H ₂ SSal) ₂]	290, 325	420	96,56	11,2	50,2
[Zn(Bhz)(HSal) ₂]	290, 325	413	55,06	13,1	29,3
[Ni(Bhz) ₃](HSSal)	299, 326	430	4,76	10,4	2,5
[Ni(Bhz)(HSal) ₂]	296, 330	414	1,37	11,9	0,7
[Co(Bhz) ₃](H ₂ SSal) ₂	300	410	0,78	10,0	0,4
[Co(Bhz) ₃](HSal) ₂	300	407	0,30	11,5	0,2

Найбільш інтенсивну люмінесценцію мають комплекси цинку, оскільки цей іон має заповнений 3d-підрівень і не має дозволених d-d переходів, здатних поглинати енергію збуджених органічних молекул. Квантовий вихід для комплексів [Zn(Bhz)₂(H₂SSal)₂] та [Zn(Bhz)(HSal)₂] склав 50,2% та 29,3%, відповідно. Інтенсивність емісії сульфосаліцилатів у всьому ряді досліджених комплексів 3d-металів переважає над аналогічними саліцилатами. Спектри люмінесценції цих сполук наведені на рис. 12.

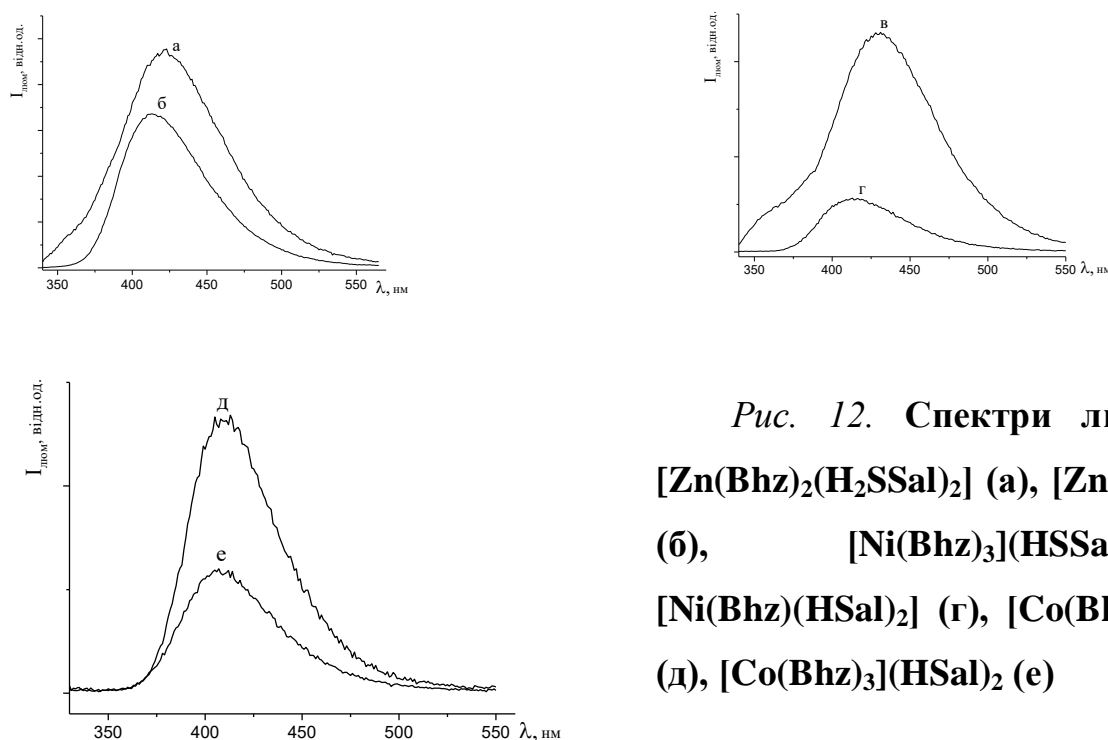
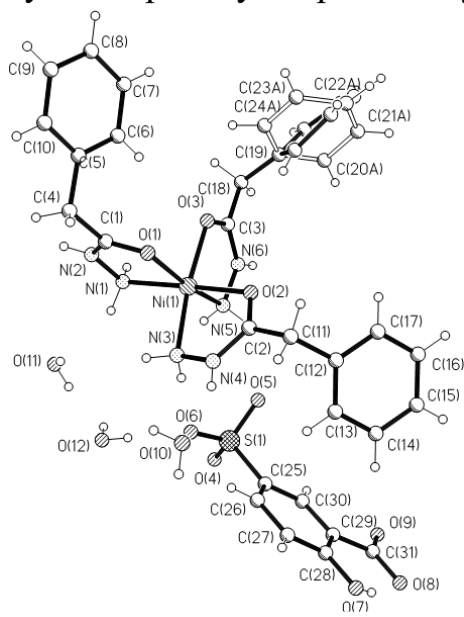


Рис. 12. Спектри люмінесценції [Zn(Bhz)₂(H₂SSal)₂] (а), [Zn(Bhz)(HSal)₂] (б), [Ni(Bhz)₃](HSSal) (в), [Ni(Bhz)(HSal)₂] (г), [Co(Bhz)₃](H₂SSal)₂ (д), [Co(Bhz)₃](HSal)₂ (е)

Координаційні сполуки Ni(II) та Co(II) значно поступаються за інтенсивністю емісії сполукам Zn(II), що пояснюється гасінням емісії ароматичних лігандів за рахунок переносу енергії на збуджені рівні центрального атому.



З фенолацетгїдразидом сульфосалїцилати Co, Ni, Zn утворюють сполуки складу 1:3, де аніон двозарядний. Будова сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ встановлена методом РСА (рис. 13).

Структурні одиниці кристала - комплексні катіони $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]^{2+}$, аніони HSSal^{2-} та кристалізаційні молекули води у співвідношенні 1:1:3. Атом Ni координований по вершинах октаедра трьома атомами кисню і трьома атомами нітрогену трьох бидентатно-хелатних (O, N) лігандів Phz. При координації з атомом ніколу ліганди фенолацетгїдразиду Phz замикають три п'ятичленних металоцикли NiNCO. Середні відстані Ni-N 2.080 ± 0.007 , Ni-O 2.055 ± 0.011 Å;

Рис. 13. Будова сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

середня величина хелатного кута NNiO $79.66\pm 0.57^\circ$. Аналогічна стехіометрія, схожість ІЧ-спектрів і даних термогравиметрії дозволяють стверджувати, що будова внутрішньої і зовнішньої сфери для комплексів кобальту і цинку така ж сама, як і для комплексу ніколу(II).

Всі добути комплекси сульфосаліцилатів з фенолацетгїдразидом люмінесцентні (табл. 2).

Таблиця 2

Характеристики люмінесценції комплексів фенолацетгїдразиду з 5-сульфосаліцилатами 3d-металів

Речовина	I, відн, од,	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	R, %	Φ , %
Phz	0,56	398	19,6	0,3
$[\text{Zn}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	69,07	416	10,3	35,6
$[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,70	425	9,9	2,4
$[\text{Co}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,61	416	9,8	0,3

Найбільш яскраву люмінесценцію має комплекс цинку з максимумом при 416 нм, що обумовлює блакитний колір випромінювання (рис. 14, а, крива 1). Спектри збудження люмінесценції (рис. 14, б) характеризуються широкими смугами в УФ-області спектра з максимумами при 280-308 нм, які зміщуються батохромно у ряді Zn(II)-Ni(II)-Co(II). Для цинкового комплексу положення максимуму (280 нм) збігається з таким для саліцилату натрію, що свідчить про визначальний внесок сульфосаліцилат-іона в люмінесценцію добутих сполук. Квантовий вихід комплексу

цинку, виміряний відносним методом при порівнянні з люмінесцентним стандартом - саліцилатом натрію, склав 35,4%.

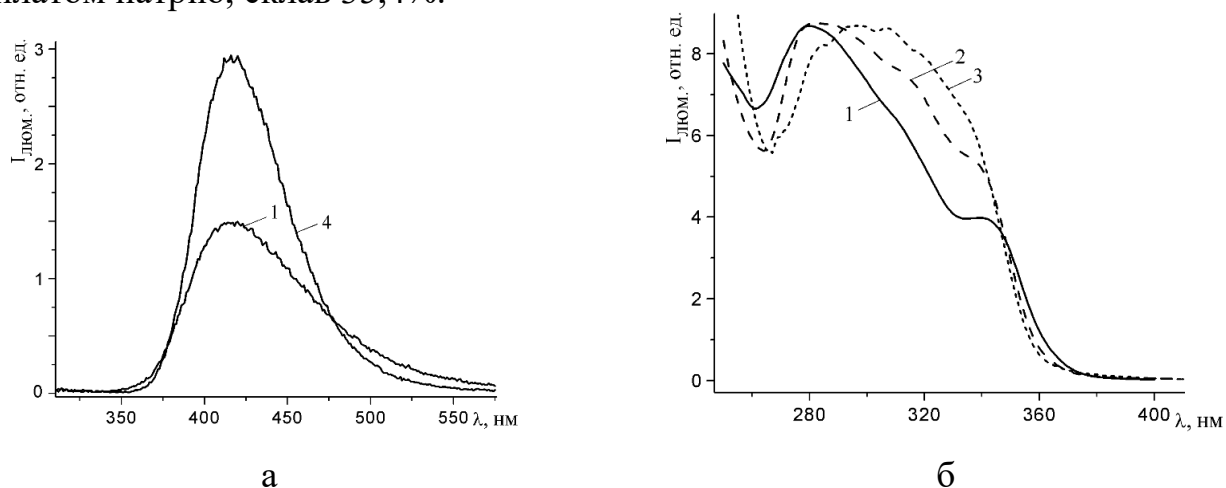


Рис. 14 – Спектри збудження (а, $\lambda_{\text{люм}} = 420 \text{ нм}$) і люмінесценції (б, $\lambda_{\text{збудж}} = 290 \text{ нм}$) комплексів $[\text{Zn}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Co}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) і саліцилату натрію (4)

У комплексах Ni(II) і Co(II) випромінювання значно погашене, що пов'язано з перенесенням енергії з сульфосаліцилат-іона на центральні іони металів. Подібне гасіння молекулярної флуоресценції характерно для іонів перехідних металів з незаповненою 3d-оболонкою.

При цьому ефективність переносу енергії на центральний іон-акцептор залежить від ступеня перекривання смуг флуоресценції та поглинання, зумовлених d-d-переходами. У нашому випадку для комплексу Ni(II) інтенсивність випромінювання в 7,7 разів перевищує таку для сполуки Co(II). Як видно з рис. 15а, максимум люмінесценції комплексу Ni(II) знаходиться в області мінімального поглинання між смугами $\pi\text{-}\pi^*$ -переходів органічної частини і смуги ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ переходу Ni(II) з максимумом при 576 нм.

У разі ж комплексу Co(II), навпаки, спостерігається значне перекривання смуги люмінесценції і ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ переходу Co(II) з максимумом при 490 нм (рис. 15 б). Таким чином, для нікелевого комплексу зареєстрована люмінесценція з квантовим виходом 2,4%, тоді як значення, отримане для кобальтового комплексу (0,3%) свідчить про практично повне гасіння люмінесценції.

З ізонікотингідрозидом комплекси складу метал: ліганд 1:1 реалізуються для саліцилатів нікелю(II) і кобальту(II), а також для сульфосаліцилату кобальту(II) і цинку, у всіх інших випадках співвідношення метал : ізонікотингідрозид становить 1:2. Саліцилат-іон у всіх випадках двічі депротонований, а сульфосаліцилат - монодепротонований. Всі сполуки, за винятком сульфосаліцилатного комплексу нікелю (II), містять зв'язану воду. Зміна смуг поглинання в ІЧ спектрах свідчить на користь бідентатної координації ізонікотингідрозиду через кисень і нітроген гідрозидної групи.

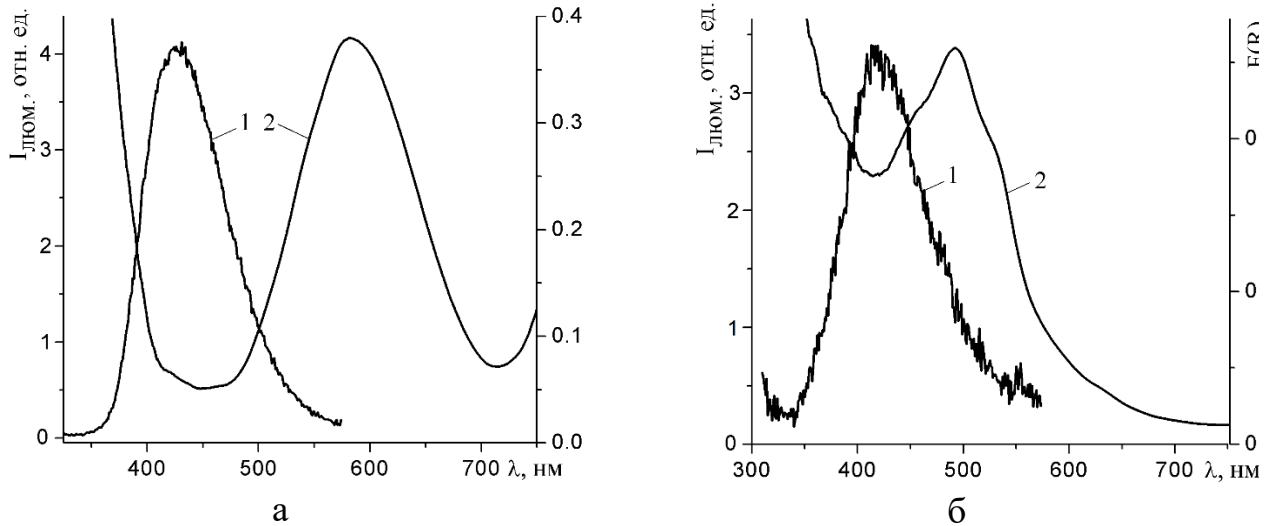


Рис. 15. – Спектри люмінесценції (1) і дифузного відбиття (2) комплексів $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) і $[\text{Co}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б)

Шостий розділ присвячений арилкарбоксилатним комплексам купруму: бензоату з ізонікотингідразидом та бензгідразидним комплексам на основі фталату, саліцилату та сульфосаліцилату. Структуру комплексу $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ було визначено методом РСА та показано, що він ізоструктурний з аналогічним комплексом цинку.

Щоб перевірити, що купрум лишається двовалентним, було проведено дослідження методом ЕПР. Спектри ЕПР (рис. 16) для всіх досліджуваних сполук характерні для магнітних іонів Cu^{2+} з одноосною анізотропією в полікристалічних зразках. g -Фактори уздовж осі анізотропії g_{\parallel} і перпендикулярно їй g_{\perp} представлені на рис.16. Слід зазначити наявність надтонкого розщеплення у спектрі сполуки $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$.

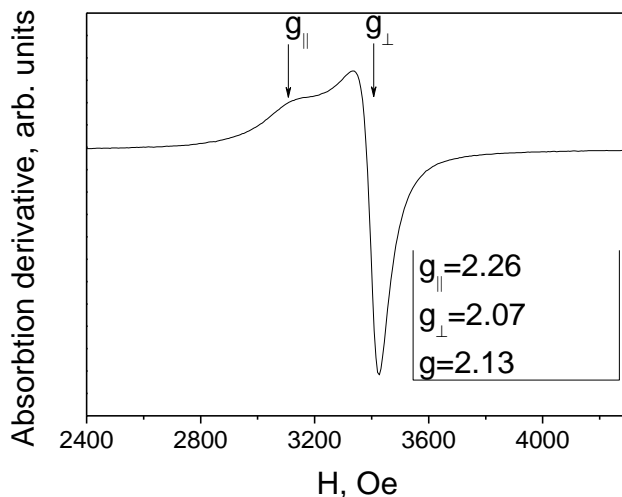


Рис. 16. Спектр ЕПР сполуки $[\text{Cu}(\text{Inh})\text{Benz})_2]$

В результаті ми маємо сильне розщеплення лінії g_{\parallel} і незначне (нерозрізнене) лінії g_{\perp} . Слід зазначити, що форма лінії у сполуці $[\text{Cu}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ також вказує на наявність надтонкого розщеплення, але величину цього розщеплення і положення ліній виділити не представляється можливим.

Оскільки два основних ізотопи купруму Cu^{63} і Cu^{65} мають ядра зі спіном $3/2$, а магнітні моменти цих ядер дуже близькі, зєсмановська лінія розщеплюється на чотири лінії. Надтонка взаємодія у купруму уздовж осі анізотропії зазвичай набагато сильніша, ніж перпендикулярно їй.

З даних табл. 3. видно, що g_{\parallel} для комплексів $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2]\text{Pht} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ менше, ніж у разі $[\text{Cu}(\text{Bhz})_3(\text{HSal})_2]$. Це можна пояснити різними хелатними вузлами. У сполуках $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2]\text{Pht} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2] - \text{CuN}_2\text{O}_4$, $[\text{Cu}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2] - \text{CuNO}_3$. Очевидно, заміна нітрогену на більш електронегативний кисень у хелатному вузлі призводить до зростання величини g_{\parallel} .

Таблиця 3.

Параметри спектрів ЕПР продуктів взаємодії арилкарбоксилатів купруму(II) з бензгідрозидом

Сполука	g_{\parallel}	g_{\perp}	g	A
$[\text{Cu}(\text{Inh})(\text{Benz})_2]$	2,26	2,07	2,13	
$[\text{Cu}(\text{Bhz})_2]\text{Pht} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,28	2,06	2,13	
$[\text{Cu}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$	2,37	2,07	2,17	
$[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$	2,29	2,06	2,14	80

Метод ЕПР не завжди дає однозначну відповідь про ступінь окислення купруму, для підтвердження цих результатів було проведено магнетохімічні дослідження сполуки $[\text{Cu}(\text{Inh})\text{Benz}_2]$. Дані вимірювань коригувались на наявність температурно

незалежного магнетизму

(діамагнітної

сприйнятливості і

температурно-незалежного

парамагнетизму). Залежності

магнітної сприйнятливості

від температури T (рис. 17)

добре описуються за

допомогою закону Кюрі:

$\chi = C/T$, що відповідає

невзаємодіючим йонам.

Константа C становила 0,430

($\text{emu} \cdot \text{K}$)/($\text{E} \cdot \text{моль}$), що

відповідає g -фактору 2,14

для йонів зі спіном $1/2$ (d^9).

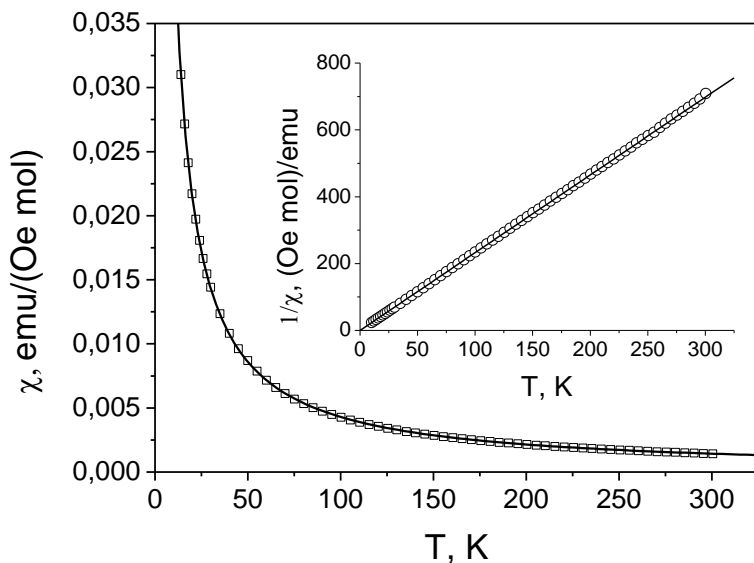


Рис. 17. Залежність магнітної сприйнятливості і зворотного магнітної сприйнятливості (на вставці) для сполуки $[\text{Cu}(\text{Inh})\text{Benz}_2]$. Суцільні лінії, проведені через дані, - закон Кюрі.

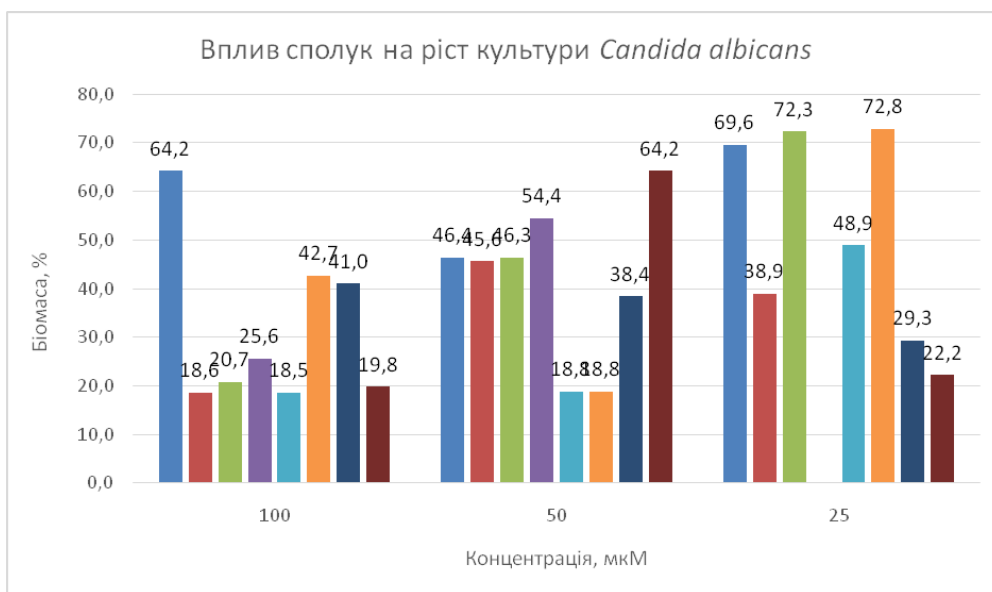
Дані значення g -фактора добре корелюють з даними ЕПР, отриманими для цієї сполуки (2,13). Порівнюючи дані двох методів, було підтверджено, що ступінь окислення купруму – 2+.

У сьомому розділі наведено дані про мікробіологічну активність бензгідрозидних комплексів кобальту та ніколу з різними аніонами, а саме: **I** – $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{Benz})_2$; **II** – $[\text{Co}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Pht})$; **III** – $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{H}_2\text{SSal})_2$; **IV** – $[\text{Ni}(\text{Bhz})_2](\text{Benz})_2$; **V** – $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{Benz})_2$; **VI** – $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{Mal})$; **VII** – $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{Pht}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **VIII** – $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$. Як тест-об'єкти використовували 7

штамів бактерій: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Micrococcus luteus* ATCC 4698, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Proteus vulgaris* ATCC 6896 та дріжджоподібних грибів *Candida albicans* ATCC 18804.

Комплекси кобальту(II) активніші, ніж комплекси ніколу(II). Фунгіцидні властивості виражені сильніше, ніж антимікробні. Грамнегативні бактерії проявляють меншу активність, ніж грампозитивні, для яких чутливість мікроорганізмів спадає в ряді: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

На діаграмі наведені дані про фунгіцидну дію комплексів на дріжджоподібні гриби *Candida albicans* ATCC 18804.



Сполуки 1-8

Сполуки 1-8

Сполуки 1-8

На основі проведених досліджень можна зробити такі узагальнення (табл.4). Фталати у жодному випадку не входять у внутрішню сферу. 5-сульфосаліцилати можуть входити у внутрішню сферу комплексу лише як однозарядні монодентатні ліганди, а двозарядні мають тільки зовнішньосферний характер. Даний аніон успішно конкурує за місце у внутрішній сфері з гідрازیдами ізонікотинової та бензойної кислот і поступається лише фенілацетгідразиду.

В залежності від гідразидного ліганда стехіометричні співвідношення зростають у ряді: $Inh < Vhz < Phz$. В цьому ж напрямку змінюється тенденція до зсувів смуги поглинання валентних коливань $\nu(C=O)$. Для ізонікотингідразиду ця смуга знижується у всіх випадках, що свідчить про більшу міцність зв'язку метал – ліганд порівняно із міцністю водневих зв'язків у некоординованій молекулі ліганда. Для бензгідразиду зниження $\nu(C=O)$ спостерігається лише для валератних комплексів, тобто для решти аніонів міцність зв'язку метал – ліганд також перевищує міцність водневих зв'язків.

Таблиця 4

	стехіометрія	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Полярний вплив замісника
Ізонікотингідрозид 	1:1>1:2>1:3	Завжди знижується	Електроноакцепторний
Бензгідрозид 	1:3>1:2>1:1	знижується для всіх, крім валератів	Нейтральний
Фенілацетгідрозид 	1:3 (1:1 _{формальна})	завжди підвищується	Електронодонорний

Для фенілацетгідрозиду ця смуга завжди підвищується, тобто міцність зв'язку М – L поступається міцності водневих зв'язків вільного ліганда. Викладені факти добре узгоджуються із полярним впливом замісника на гідрозидну групу: атом нітрогену у піридиновому кільці частково перетягує на себе електронну густину, внаслідок чого піридиновий замісник має електроноакцепторний характер, що зменшує лігандні можливості ізонікотингідрозиду. Фенільний замісник мало впливає на гідрозидну групу і тому він успішніше порівняно із ізонікотингідрозидом конкурує із ацидолігандами за місця у внутрішній сфері комплексів. В молекулі фенілацетгідрозиду фенільний замісник ізольований від гідрозидної групи sp^3 -гібридизованим атомом карбону групи $-\text{CH}_2-$, яка має електронодонорний вплив на гідрозидну групу, через що основність донорних атомів гідрозидної групи зростає і фенілацетгідрозид має більшу схильність до хелатоутворення.

Валерати мають низьку здатність до входження у внутрішню сферу, з цим аніоном реалізуються високі співвідношення М:Л. Здатність бензоатів до входження у внутрішню сферу комплексу значно більша. Ліганди з електронодонорними замісниками витісняють бензоат у зовнішню сферу, однак при заміні замісника на більш електроноакцепторний (у випадку ізонікотингідрозиду) входять у внутрішню сферу незалежно від природи металу.

Малонати завдяки можливості утворювати металоцикл можуть входити у внутрішню сферу комплексу, а також утворювати бісхелатний аніон.

Однозарядний саліцилат-аніон може виступати в ролі як монодентатного, так і бідентатного ліганда. Конкуруюча здатність даного аніона найвища в даному ряді.

Отже, аніони можна розташувати у такий ряд за конкуруючою здатністю:

Валерати = Фталати < Малонати < Бензоати < 5-сульфосаліцилати < Саліцилати

Цей ряд досить задовільно корелює із константами дисоціації даних кислот(табл.5)

Таблиця 5

Назва кислоти	pK ₁	pK ₂
н-Валеріанова	4,86	–
Фталева	2,95	5,40*
Малонова	2,85	5,70*
Бензойна	4,21	–
5-Сульфосаліцилова	2,86*	11,74
Саліцилова	2,97	–

Позначкою * у таблиці відзначено величини pK, що відповідають тій формі аніону, в якій він входить до складу комплексу.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розв'язані актуальні наукові та практичні задачі щодо синтезу та встановлення будови та властивостей координаційних сполук карбоксилатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами арилкарбонових кислот, які являють собою новий клас комплексів з біологічною активністю.

1. Запропоновані методики синтезу координаційних сполук карбоксилатів (валератів, бензоатів, малонатів, фталатів, саліцилатів, 5-сульфосаліцилатів) кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами бензойної, фенілоцтової та ізонікотинової кислот, що дозволило вперше синтезувати і виділити в індивідуальному вигляді 52 нові комплексні сполуки.

2. Міцність синтезованих координаційних сполук визначається насамперед природою арилгідразидного ліганда та меншою мірою залежить від природи аніона карбонової кислоти. Кількість координованих лігандів зменшується у ряді: фенілацетгідразид > бензгідразид > ізонікотингідразид.

3. Усі вивчені гідразиди є бідентатними і координуються до металів через оксиген та нітроген гідразинового залишку з утворенням п'ятичленного хелатного циклу, що для 8 сполук підтверджено методом РСА.

4. Валерат- та фталат-аніони у всіх синтезованих сполуках перебувають у зовнішній сфері. Інші аніони у більшості сполук також є зовнішньосферними, за такими винятками: 1) бензоат-аніон є внутрішньосферним монодентатним у ізонікотингідразидних комплексах купруму, кобальту та ніколу, 2) малонат-аніон є бідентатним у внутрішній сфері нейтрального комплексу кобальту з бензгідразидом, а також у внутрішній сфері аніону катіон-аніонного комплексу купруму з фенілацетгідразидом, 3) саліцилат-аніон внутрішньосферний бідентатний у всіх

бензгідрозидних комплексах, а 5-сульфосаліцилат – внутрішньосферний монодентатний у бензгідрозидних комплексах купруму та цинку та ізонікотингідрозидних комплексах кобальту та цинку.

5. Ізонікотингідрозидні та бензгідрозидні комплекси купруму(II) з аліфатичними карбоксилатами виділити не вдається, тоді як с деякими арилкарбоксилатами було виділено відповідні сполуки. Це свідчить про стабілізуючий ефект арилкарбоксилат-аніона.

6. При утворенні координаційних сполук відбувається руйнування водневих зв'язків у вихідних гідрозидах та утворення нових водневих зв'язків за участю гідрозидів, карбоксилат-аніонів, а при наявності води у складі комплексів також за її участю.

7. Виявлена біологічна активність бензгідрозидних комплексів кобальту та ніколу щодо ряду мікроорганізмів. Комплекси кобальту(II) активніші, ніж комплекси ніколу(II). Фунгіцидні властивості виражені сильніше, ніж антимикробні. Грамнегативні бактерії проявляють меншу активність, ніж грампозитивні, для яких чутливість мікроорганізмів спадає в ряді: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

8. Виявлені люмінесцентні властивості комплексів 5-сульфосаліцилатів цинку, ніколу та кобальту з бензгідрозидом та фенілацетгідрозидом та саліцилатів цих металів з бензгідрозидом. Інтенсивність люмінесценції вище для бензгідрозидних комплексів, ніж для фенілацетгідрозидних, а для сульфосаліцилатних вище, ніж для саліцилатних.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Анцышкіна А. С., Кокшарова Т. В., Сергиенко В. С., Мандзий Т. В., Садиков Г.Г. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура координационного соединения $[\text{Co}(\text{L})_3](\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_3\text{Ssal}\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L – бензгидразид, H_3Ssal – 5-сульфосалициловая кислота. *Журн. неорг. химии*. 2014. Т. 59, № 12. С. 1665–1670.
2. Кокшарова Т. В., Мандзий Т. В., Стоянова И. В. Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты. *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85, № 8. С. 1341–1346.
3. Анцышкіна А. С., Кокшарова Т. В., Сергиенко В. С., Мандзий Т. В., Садиков Г. Г. Синтез, ИК-спектроскопическое исследование и кристаллическая структура трис(бензгидразид)никель(II) дихлорид дигидрата $[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61, № 1. С. 36–40.
4. Анцышкіна А. С., Кокшарова Т. В., Садиков Г. Г., Сергиенко В. С., Мандзий Т. В. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата малонатобензгидразиддиаквакобальта(II). *Журн. неорган. химии*. 2016. Т.61, № 4. С. 455–462.
5. Кокшарова Т. В., Мандзий Т. В., Стоянова И. В., Полищук А. А. Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с бензгидразидом. *Журн. общ. химии*. 2016. Т. 86, № 10. С. 1714–1719.

6. Кокшарова Т. В., **Мандзій Т. В.**, Скакун Т. С., Анісімов Ю. А. Координаційні сполуки перехідних металів з бензгідразидом. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2017. Т. 22, № 1(61). С. 79–94.
7. Кокшарова Т. В., Сергиенко В. С., Суражская М. Д., **Мандзій Т. В.**, Михайлов Ю. Н. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса тетрааква бис(бензоато) трис(фенилацетгидразид) никеля(II), $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_3](\text{L}^2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62, № 12. С. 1576–1584.
8. Кокшарова Т. В., **Мандзій Т. В.**, Стоянова И. В. Координационные соединения малонатов и фталатов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с бензгидразидом. *Журн. общ. химии*. 2018. Т. 88, №3. С. 473–477.
9. Кокшарова Т. В., Голуб В. О., **Мандзій Т. В.** Координационные соединения арилкарбоксилатов меди(II) с бензгидразидом. *Укр. хим. журн.* 2018. Т. 84, №6. С. 79–85.
10. Кокшарова Т. В., **Мандзій Т. В.**, Стоянова И.В. Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с фенилацетогидразидом. *Журн. общ. химии*. 2018. Т. 88, №10. С. 1671–1676.
11. Koksharova T. V., Sergienko V. S., Surazhskaya M. D., **Mandzii T. V.**, Fadeev E .N. Syntheses and Characterization of Coordination Compounds of 3d-Metal 5-Sulfosalicylates with Phenylacetylhydrazide: Crystal Structure of $[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L is Phenylacetylhydrazide, and HSSal^{2-} is 5-Sulfosalicylic Acid Anion). *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44, № 11. P. 678-687.
12. Сергиенко В. С., Кокшарова Т. В., Суражская М. Д., **Мандзій Т. В.** Синтез и характеристика координационных соединений малонатов 3d-металлов с фенилацетилгидразидом. Кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (L = фенилацетилгидразид, Mal^{2-} = анион малоновой кислоты). *Коорд. химия*. 2019. Т. 45, №2. С. 84–91.
13. Кокшарова Т. В., **Мандзій Т. В.**, Анцышкіна А. С., Садиков Г. Г., Сергиенко В. С. Координационные соединения кобальта(II) и никеля(II) с бензгидразидом. *XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених*. Одеса. 2014. С. 50.
14. **Мандзій Т. В.**, Кокшарова Т. В., Анісімов Ю. А. Особливості будови нових ізонікотингідрозидних комплексів деяких карбоксилатів 3d-металів. *Львівські хімічні читання: XV наук. конф.* Львів. 2015. С. У34.
15. **Мандзій Т.В.** Деякі аспекти будови координаційних сполук дикарбоксилатів 3d-металів з бензгидразидом. *IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. «Хімічні проблеми сьогодні»*. Вінниця. 2016. С. 78.
16. **Мандзій Т.В.** Дослідження будови і термічних властивостей координаційних сполук валератів та бензоатів 3d-металів з бензгидразидом. *VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання-2016»*. Харків. 2016. С. 31.
17. **Мандзій Т.В.** Будова та термічна стійкість бензгидразидних комплексів 3d-металів на основі саліцилової та 5-сульфосаліцилової кислот. *XVII міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*. Київ. 2016. С. 25.

18. **Мандзій Т.В.** Особливості будови координаційних сполук карбоксилатів кобальту(II), нікелю(II), міді(II) і цинку з арилгідразидами. *XIX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії»*. Одеса. 2017. С. 18.

19. Koksharova T. V., Sergienko V. S., **Mandzii T. V.** Synthesis, structure and properties of coordination compounds of 3d-metals valerates and benzoates with phenylacetylhydrazide. *27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School "Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds*. Nizhny Novgorod. 2017. С. P92.

20. **Мандзій Т.В.**, Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С., Суражская М.Д. Стрoение и свойства комплексов карбоксилатов 3d-металлов с гидразидами бензойной и фенилуксусной кислот. *Sviridov Readings 2018. 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education*. Minsk. 2018. С. 137-139.

21. Кокшарова Т. В., **Мандзій Т. В.** Координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и цинка (II) с гидразидами арилкарбоновых кислот. *XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених до 100-річчя заснування Національної академії наук України*. Дніпро. 2018. С. 40.

АНОТАЦІЯ

Мандзій Т.В. Координаційні сполуки карбоксилатів 3d-металів з гідразидами арилкарбонових кислот . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса, 2019.

Робота присвячена синтезу та встановленню будови та властивостей координаційних сполук карбоксилатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку(II) з гідразидами арилкарбонових кислот, які являють собою новий клас комплексів з біологічною активністю.

Було досліджено взаємодію валератів, бензоатів, малонатів, фталатів, саліцилатів і 5-сульфосаліцилатів з гідразидами бензойної, фенілоцтової та ізонікотинової кислот, продукти їх взаємодії виділені та охарактеризовані методами елементного аналізу, термогравіметрії, РСА, ІЧ, ЕПР, СДВ спектроскопій, магнетохімії та досліджено фотолюмінесцентні властивості. Всього в роботі описується 52 сполуки.

В усіх синтезованих комплексах реалізуються п'ятичленні хелатні цикли за участю карбонільного кисню та нітрогену гідрозидної групи. У більшості випадків стехіометрія комплексів не залежить від співвідношення вихідних компонентів, за винятком бензоатних комплексів ніколу(II) з бензгідразидом (1:2 та 1:3). Найчастіше реалізуються комплекси складу 1:3, рідше 1:2 і 1:1. Для фенілацетгидразиду у всіх випадках, за винятком малонатного комплексу купруму(II), виділяються сполуки зі співвідношенням 1:3.

Ізонікотингидразидні та бензгидразидні комплекси купруму(II) з аліфатичними карбоксилатами виділити не вдається, тоді як з деякими арилкарбоксилатами було виділено відповідні сполуки. Це свідчить про стабілізуючий ефект арилкарбоксилат-аніона. Щоб довести двовалентний стан купруму, було застосовано методи ЕПР та

вимірювання магнітної сприйнятливості залежно від температури. На прикладі комплексу купрум(II) бензоату з ізонікотингідрозидом показано, що значення g -фактора, отримані обома методами, добре корелюють один з одним. Порівнюючи дані двох методів, було підтверджено, що ступінь окиснення купруму – 2+.

Для ізонікотингідрозиду смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ знижується у всіх випадках, що свідчить про більшу міцність зв'язку метал – ліганд порівняно із міцністю водневих зв'язків у некоординованій молекулі ліганда. Для бензгідрозиду підвищення $\nu(\text{C}=\text{O})$ спостерігається лише для валератних комплексів, тобто для решти аніонів міцність зв'язку метал – ліганд також перевищує міцність водневих зв'язків. Для усіх комплексів із фенілацетгідрозидом $\nu(\text{C}=\text{O})$ збільшується, тобто міцність його зв'язків з металами менша, ніж міцність водневих зв'язків у вихідного ліганда.

Виявлені люмінесцентні властивості комплексів 5-сульфосалицилатів цинку, ніколу та кобальту з бензгідрозидом та фенілацетгідрозидом та саліцилатів цих металів з бензгідрозидом. Найбільш інтенсивну люмінесценцію мають комплекси цинку, оскільки цей іон має заповнений 3d-підрівень і не має дозволених d-d переходів, здатних поглинати енергію збуджених органічних молекул. Квантовий вихід для комплексів $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ та $[\text{Zn}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ склав 50,2 % та 29,3 %, відповідно. Інтенсивність емісії сульфосалицилатів у всьому ряді досліджених комплексів 3d-металів переважає над аналогічними саліцилатами.

Виявлена біологічна активність бензгідрозидних комплексів кобальту та ніколу щодо ряду мікроорганізмів. Комплекси кобальту(II) активніші, ніж комплекси ніколу(II). Фунгіцидні властивості виражені сильніше, ніж антимікробні. Грамнегативні бактерії проявляють меншу активність, ніж грампозитивні, для яких чутливість мікроорганізмів спадає в ряді: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

Ключові слова: координаційні сполуки, карбоксилати, бензгідрозид, фенілацетгідрозид, ізонікотингідрозид, валерати, бензоати, малонати, фталати, саліцилати, 5-сульфосалицилати, кобальт(II), нікол(II), купрум(II), цинк, люмінесценція, біологічна активність.

АННОТАЦІЯ

Мандзий Т.В. Координационные соединения карбоксилатов 3d-металлов с гидразидами арилкарбоновых кислот. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, 2019.

Работа посвящена синтезу и установлению строения и свойств координационных соединений карбоксилатов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с гидразидами арилкарбоновых кислот, которые представляют собой новый класс комплексов с биологической активностью.

Было исследовано взаимодействие валератов, бензоатов, малонатов, фталатов, саліцилатов и 5-сульфосалицилатов с гидразидами бензойной, фенилуксусной и изоникотиновой кислот, продукты их взаимодействия выделены и охарактеризованы методами элементного анализа, термогравиметрии, РСА, ИК,

ЭПР, СДО спектроскопий, магнетохимии и исследованы фотолюминесцентные свойства. Всего в работе описывается 52 соединения.

Во всех синтезированных комплексах реализуются пятичленные хелатные циклы с участием карбонильного кислорода и азота гидразидных групп. В большинстве случаев стехиометрия комплексов не зависит от соотношения исходных компонентов, за исключением бензоатных комплексов никеля(II) с бензгидразидом (1:2 и 1:3). Чаще всего реализуются комплексы состава 1:3, реже 1:2 и 1:1. Для фенилацетгидразида во всех случаях, за исключением малонатного комплекса меди(II), выделяются соединения с соотношением 1:3.

Изоникотингидразидные и бензгидразидные комплексы меди(II) с алифатическими карбоксилатами выделить не удается, тогда как с некоторыми арилкарбоксилатами были выделены соответствующие соединения. Это свидетельствует о стабилизирующем эффекте арилкарбоксилат-аниона. Чтобы доказать двухвалентное состояние меди, были применены методы ЭПР и измерения магнитной восприимчивости в зависимости от температуры. На примере комплекса бензоата меди(II) с изоникотингидразидом показано, что значения g -фактора, полученные обоими методами, хорошо коррелируют друг с другом. Сравнивая данные двух методов, было подтверждено, что степень окисления меди - 2+.

Для изоникотингидразида полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ снижается во всех случаях, что свидетельствует о большей прочности связи металл - лиганд по сравнению с прочностью водородных связей в некоординированной молекуле лиганда. Для бензгидразида повышение $\nu(\text{C}=\text{O})$ наблюдается только для валератных комплексов, то есть для остальных анионов прочность связи металл - лиганд также превышает прочность водородных связей. Для всех комплексов с фенилацетгидразидом $\nu(\text{C}=\text{O})$ увеличивается, то есть прочность его связей с металлами меньше, чем прочность водородных связей в исходном лиганде.

Обнаружены люминесцентные свойства комплексов 5-сульфосалицилатов цинка, никеля и кобальта с бензгидразидом и фенилацетгидразидом и салицилатов этих металлов с бензгидразидом. Наиболее интенсивную люминесценцию имеют комплексы цинка, поскольку этот ион имеет заполненный 3d-подуровень и не имеет разрешенных d-d-переходов, способных поглощать энергию возбужденных органических молекул. Квантовый выход для комплексов $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ составил 50,2% и 29,3%, соответственно. Интенсивность эмиссии сульфосалицилатов во всем ряде исследованных комплексов 3d-металлов преобладает над аналогичными салицилатами.

Обнаружена биологическая активность бензгидразидных комплексов кобальта и никеля к ряду микроорганизмов. Комплексы кобальта(II) более активны, чем комплексы никеля(II). Фунгицидные свойства выражены сильнее, чем антимикробные. Грамотрицательные бактерии проявляют меньшую активность, чем грамположительные, для которых чувствительность микроорганизмов падает в ряду: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

Ключевые слова: координационные соединения, карбоксилаты, бензгидразид, фенилацетгидразид, изоникотингидразид, валерат, бензоаты, малонаты, фталаты,

салицилаты, 5-сульфосалицилаты, кобальт(II), никель(II), медь(II), цинк, люминесценция, биологическая активность.

SUMMARY

Mandzi T.V. Coordination compounds of 3d-metals carboxylates with arylcarboxylic acids hydrazides. - Manuscript.

Thesis for of a candidate degree (PhD) in the specialty 02.00.01 - Inorganic Chemistry. - O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, 2019.

The work is devoted to the synthesis and establishment of the structure and properties of the coordination compounds of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc carboxylates with arylcarboxylic acids hydrazides, which represent a new class of complexes with biological activity.

The interaction of valerates, benzoates, malonates, phthalates, salicylates and 5-sulfosalicylates with benzoic, phenylacetic and isonicotinic acids hydrazides was investigated, their interaction products were identified and characterized by the methods of elemental analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction, IR, ESR, diffuse reflectance spectroscopy, magnetochemistry, and photoluminescence properties were studied. In total 52 compounds are described.

Five-membered chelating cycles with the participation of carbonyl oxygen and nitrogen of the hydrazide group are realized in all synthesized complexes. In most cases, the stoichiometry of the complexes does not depend on the ratio of the initial components, with the exception of nickel(II) benzoate complexes with benzhydrazide (1:2 and 1:3). Complexes of 1:3, are more often implemented than 1:2 and 1:1. Compounds with ratios of 1:3 are isolated for phenylacethydrazide in all cases, with the exception of copper(II) malonate complex.

Copper(II) isonicotinhydrazide and benzhydrazide complexes with aliphatic carboxylates can not be isolated, whereas the corresponding compounds with certain arylcarboxylates were isolated. This indicates the stabilizing effect of arylcarboxylate anion. To prove the copper divalent state, ESR and magnetic susceptibility measurements depending on temperature methods were used. As an example for the copper(II) benzoate complex with isonicotinhydrazide, it is shown that the g-factor values obtained by both methods are well correlated with each other. Comparing these two methods, it was confirmed that the copper degree of oxidation is 2+.

For isonicotinhydrazide, the band $\nu(\text{C}=\text{O})$ is reduced in all cases, which indicates a greater bond strength of the metal-ligand relative to the strength of the hydrogen bonds in the uncoordinated ligand molecule. For benzhydrazide, the increase of $\nu(\text{C}=\text{O})$ is observed only for valerate complexes, that is, for the remaining anions, the metal-ligand bond strength also exceeds the strength of hydrogen bonds. For all phenylacethydrazide complexes $\nu(\text{C}=\text{O})$ increases, that is, the strength of its bonds with metals is less than the strength of hydrogen bonds in the initial ligand.

The luminescence properties of zinc, nickel and cobalt 5-sulfosalicylates complexes with benzhydrazide and phenylacethydrazide and these metals salicylates with benzhydrazide were revealed. Zinc complexes have the most intense luminescence, since this ion has a full 3d sublayer and does not have allowed d-d transitions that can absorb the

energy of excited organic molecules. The quantum yield for $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ complexes was 50,2% and 29,3%, respectively. The emission intensity of sulfosalicylates in the whole range of investigated complexes of 3d-metals predominates over analogous salicylates.

The biological activity of cobalt and nickel benzhydrazide complexes towards a number of microorganisms was revealed. Cobalt(II) complexes are more active than nickel(II) complexes. Fungicidal properties are stronger than antimicrobial ones. Gram-negative bacteria exhibit less activity than gram-positive ones, for which the sensitivity of microorganisms decreases in an order: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

Key words: coordination compounds, carboxylates, benzhydrazide, phenylacetylhydrazide, isonicotinhydrazide, valerates, benzoates, malonates, phthalates, salicylates, 5-sulfosalicylates, cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc, luminescence, biological activity.