

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАНДЗІЙ ТАРАС ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 541.49 + 546.302 + 547.234

ДИСЕРТАЦІЯ

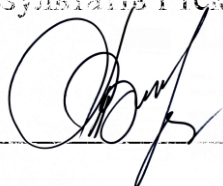
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З
ГІДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

02.00.01 – неорганічна хімія

10 - Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Т. В. Мандзій

Науковий керівник Кокшарова Тетяна Володимирівна, доктор хімічних наук,
доцент

АНОТАЦІЯ

Мандзій Т.В. Координаційні сполуки карбоксилатів 3d-металів з гідрозидами 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 гідрозидами арилкарбонових кислот, які являють собою новий клас комплексів з біологічною активністю.

Було досліджено взаємодію валератів, бензоатів, малонатів, фталатів, саліцилатів і 5-сульфосаліцилатів з гідрозидами 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 бензгідрозидом (1:2 та 1:3). Найчастіше реалізуються комплекси складу 1:3, рідше 1:2 і 1:1. Для фенілацетгідрозиду у всіх випадках, за винятком малонатного комплексу купруму(II), виділяються сполуки зі співвідношенням 1:3.

Валерат-аніон жодного разу не входить у внутрішню сферу комплексу, тоді як бензоат-аніон є внутрішньосферним монодентатним в ізонікотингідрозидних комплексах купруму, кобальту та ніколу. Методом РСА встановлено, що кристали бензоатного комплексу ніколу(II) з фенілацетгідрозидом побудовані з комплексних катіонів $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]^{2+}$, аніонів $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ і молекул кристалізаційної води.

Поведінка дикарбоксилатних аніонів (фталат та малонат) дещо відрізняється між собою. Фталат-аніон поводить себе аналогічно валерату, тобто у всіх випадках є зовнішньосферним. А малонат-аніон є бідентатним у внутрішній сфері нейтрального комплексу кобальту з бензгідразидом, а також у внутрішній сфері катіон-аніонного комплексу купруму з фенілацетгідразидом. Структури цих двох комплексів встановлено методом РСА. Атом кобальту у бензгідразидному комплексі знаходиться у центрі викривленого октаедра, що складається з двох атомів кисню малонатного ліганда, атомів нітрогену та кисню бензгідразиду та двох молекул води у цис-позиції одна до одної. Малонатний ліганд утворює шестичленний, а бензгідразид - п'ятичленний хелатні цикли, молекули об'єднані великим числом водневих зв'язків. Для малонатного комплексу купруму з фенілацетгідразидом при формальному складі метал : ліганд: аніон 1:1:1 структура складається з комплексних катіонів, в яких атом купруму координований двома молекулами ліганда, та комплексних бісхелатних аніонів, де другий атом купруму зв'язаний двома малонатами. Обидва центросиметричні комплексні йони мають викривлену квадратну координацію.

Саліцилат-аніон внутрішньосферний бідентатний у всіх бензгідразидних комплексах, а 5-сульфосаліцилат – внутрішньосферний монодентатний у бензгідразидних комплексах купруму та цинку та ізонікотингідразидних комплексах кобальту та цинку, а у решті випадків він зовнішньосферний. Методом РСА встановлено будову сульфосаліцилатних комплексів ніколу(II) з двома гідроксидами (бензойної та фенілоцтової кислот). Структурні одиниці кристалів – комплексні катіони, в яких атом металу координований трьома молекулами ліганда, у зовнішній сфері знаходяться двозарядні 5-сульфосаліцилат аніони та кристалізаційні молекули води. Атом Ni координований по вершинах октаедра трьома атомами кисню і трьома атомами нітрогену трьох бідентатно-хелатних (O, N) лігандів. При координації з атомом ніколу ліганди замикають три п'ятичленні металоцикли NiNNSO. Сульфосаліцилатний комплекс цинку з бензгідразидом ізоструктурний з

відповідним комплексом купруму. Їхні кристали побудовані з нейтральних молекул, в яких п'ятичленні металоцикли гідразидного ліганда лежать в одній площині, а в аксіальному положенні лежать атоми кисню сульфогрупи монодепротонованої сульфосалицилової кислоти, таким чином добудовуючи координаційний поліедр до октаедра.

Ізонікотингідразидні та бензгідразидні 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. Для підтвердження двовалентного стану купруму застосовано методи ЕПР та вимірювання магнітної сприйнятливості залежно від температури. На прикладі комплексу купрум(II) бензоату з ізонікотингідразидом показано, що значення g-фактора, отримані обома методами, добре корелюють один з одним. На основі даних двох методів підтверджено, що ступінь окиснення купруму становить +2.

Для ізонікотингідразиду значення смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ знижується у всіх випадках, що свідчить про більшу міцність зв'язку метал – ліганд порівняно із міцністю водневих зв'язків у некоординованій молекулі ліганда. Для бензгідразиду 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 фенілацетгідразидом $\nu(\text{C}=\text{O})$ збільшується, тобто міцність його зв'язків з металами менша, ніж міцність водневих зв'язків у вихідного ліганда.

Виявлені люмінесцентні властивості комплексів 5-сульфосалицилатів цинку, нікелю та кобальту з бензгідразидом та фенілацетгідразидом та саліцилатів цих металів з бензгідразидом. 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 люмінесценції для комплексів $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ та $[\text{Zn}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ становить 50,2 % та 29,3 %, відповідно. Інтенсивність емісії

сульфосаліцилатів у всьому ряді досліджених комплексів 3d-металів переважає над аналогічними значеннями саліцилатів.

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 грам позитивні, для яких чутливість мікроорганізмів спадає в ряді: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

Було проведено визначення впливу досліджуваних комплексів на формування тест-штамами біоплівки. У цілому, пригнічувальний ефект знижувався у порівнянні з дією на планктонну культуру, що цілком логічно, враховуючи підвищену стійкість мікроорганізмів до антимікробних агентів у складі біоплівок. У більшості випадків максимальне інгібування біоплівкоутворення викликано найвищою з використаних концентрацій. Тим не менш, у випадку культури *M. luteus* незначний ефект спостерігали зазвичай за присутності сполук у мінімальній концентрації – 25 мкМ, у решті варіантів жодного пригнічення формування біоплівки цим тест-штамом не спостерігали.

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

SUMMARY

Mandzii 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, o-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.

Valerate anion is never included in the inner sphere of the complex, while the benzoate anion is an inner sphere monodentate in isonicotinhydrazide complexes of copper, cobalt and nickel. The X-ray diffraction method has found that crystals of the nickel(II) benzoate complex with phenylacethydrazide are constructed from complex cations $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]^{2+}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ anions and crystallization water molecules.

The behavior of dicarboxylate anions (phthalate and malonate) is somewhat different. The phthalate-anion behaves similarly to the valerate, that is, in all cases, it

is outer sphere. A malonate anion is bidentate in the inner sphere of the neutral cobalt complex with benzhydrazide, as well as in the anion of the cation-anion copper complex with phenylacetylhydrazide. The structures of these two complexes are established by X-ray diffraction method. The cobalt atom in the benzhydrazide complex is located in the center of the distorted octahedron, consisting of two oxygen atoms of the malonate ligand, benzhydrazide nitrogen and oxygen atoms and two water molecules in the cis-position to each other.

Malonate ligand forms a six-membered, and benzhydrazide is a five-membered chelated cycle, the molecules are linked with a large number of hydrogen bonds. For copper malonate complex with phenylacetylhydrazide in formal composition, the metal: ligand: anion 1: 1: 1 structure consists of complex cations, in which the copper atom is coordinated by two ligand molecules, and complex bis-chelate anions, where the second copper atom is bound by two malonates. Both centrosymmetric complex ions have distorted square coordination.

Salicylate anion is inner sphere bidentate in all benzhydrazide complexes, and 5-sulfosalicylate is inner sphere monodentate in copper and zinc benzhydrazide complexes and in cobalt and zinc isonicotinhydrazide complexes, and in other cases it is outer sphere. The structures of nickel(II) sulfosalicylate complexes with two hydrazides (benzoic and phenylacetic acids) were established by the X-ray diffraction method. Structural units of crystals are complex cations, in which the metal atom is coordinated with three ligand molecules, in the outer sphere there are two-charge 5-sulphosalicylate anions and crystallization water molecules. The Ni atom is coordinated at the vertices of the octahedron by three oxygen atoms and three nitrogen atoms of three bidentate-chelate (O, N) ligands. When coordinated with the nickel atom, the ligands are locked into three five-membered metal cycles of NiNNCO.

Zinc sulfosalicylate complex with benzhydrazide is isosstructural with the corresponding copper complex. Their crystals are constructed from neutral molecules, in which the five-membered metal-cycles with hydrazide ligands lie in the same plane, and the oxygen atoms of the sulfo group of mono-depronated sulfosalicylic acid lie in the axial position, thus completing the coordination polyhedron to the octahedron.

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 a number: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

The determination of the studied complexes influence on the formation of biofilm by test strains was carried out. In general, the depressant effect was reduced in comparison with the action on the planktonic culture, which is quite logical, given the increased resistance of microorganisms to the antimicrobial agents in the biofilms. In most cases, the maximum inhibition of biofilm formation was caused by the highest concentration used. Nevertheless, in the case of *M. luteus* culture, a small effect was usually observed in the presence of compounds at a minimum concentration of 25 μM ; in other variants, no inhibition of the formation of biofilms was observed with this test strain.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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. неорганической 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. неорганической 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., **Мандзий 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., **Мандзий 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. неорганической химии*. 2017. Т. 62, № 12. С. 1576–1584.

8. Кокшарова Т. В., **Мандзий 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., **Мандзий Т. В.** Координационные соединения арилкарбоксилатов меди(II) с бензгидразидом. *Укр. хим. журн.* 2018. Т. 84, №6. С. 79–85.
10. Кокшарова Т. В., **Мандзий 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 Phenylacethydrazide: Crystal Structure of $[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{HSSal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L is Phenylacethydrazide, 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., **Мандзий 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., **Мандзий Т. В.**, Анцышкина 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. **Мандзий 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. **Мандзий 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 сьогодення»*. Вінниця. 2016. С. 78.

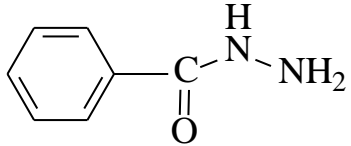
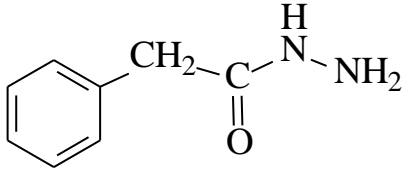
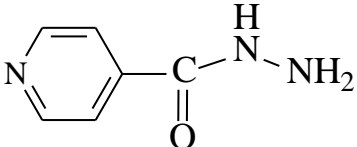
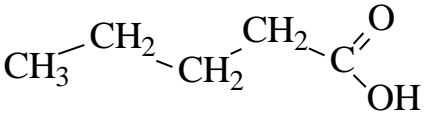
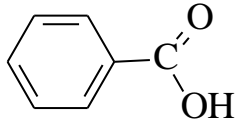
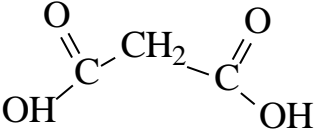
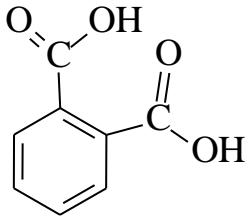
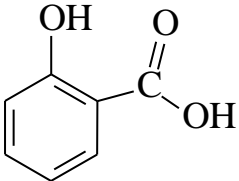
16. **Мандзій Т.В.** Дослідження будови і термічних властивостей координаційних сполук валератів та бензоатів 3d-металів з бензгідразидом. *VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання-2016»*. Харків. 2016. С. 31.
17. **Мандзій Т.В.** Будова та термічна стійкість бензгідразидних 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. Строение 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.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	17
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	22
1.1. Гідразида арилкарбонових кислот як ліганди в комплексах з 3d-металами.....	22
1.1.1. Координаційні сполуки 3d-металів з бензгідразидом.....	22
1.1.2. Координаційні сполуки 3d-металів з ізонікотингідразидом...30	
1.2. Карбоксилати і їх роль в координаційних сполуках 3d-металів з N-вмісними лігандами.....	33
1.2.1. Координаційні сполуки монокарбоксилатів 3d-металів з N-вмісними лігандами.....	33
1.2.2. Координаційні сполуки дикарбоксилатів 3d-металів з N-вмісними лігандами.....	36
1.2.3. Координаційні сполуки саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з N-вмісними лігандами.....	39
1.3. Обґрунтування мети дослідження.....	42
2. ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1. Характеристика вихідних речовин та методів.....	43
2.2. Визначення антимікробних властивостей досліджуваних сполук.....	44
2.3. Загальні принципи моделювання біоплівки.....	45
2.4. Визначення впливу сполук на формування біоплівки.....	46
3. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ МОНОКАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ГІДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ.....	48
3.1. Координаційні сполуки валератів і бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з бензгідразидом.....	48
3.2. Координаційні сполуки валератів і бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з фенілацетгідразидом.....	59

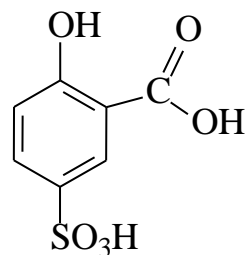
3.3. Координаційні сполуки валератів і бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з ізонікотингідразидом.....	68
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	77
4. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ДИКАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ГІДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ.....	78
4.1. Координаційні сполуки малонатів 3d-металів з бензгідразидом та фенілацетгідразидом.....	78
4.2. Координаційні сполуки фталатів 3d-металів з бензгідразидом та ізонікотингідразидом.....	91
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	100
5. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ САЛЦИЛАТІВ І 5-СУЛЬФОСАЛЦИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З АРИЛГІДРАЗИДАМИ.....	101
5.1. Координаційні сполуки саліцилатів 5-сульфосаліцилатів 3d-металів з бензгідразидом.....	100
5.2. Координаційні сполуки саліцилатів 5-сульфосаліцилатів 3d-металів з фенілацетгідразидом.....	117
5.3. Координаційні сполуки саліцилатів 5-сульфосаліцилатів 3d-металів з ізонікотингідразидом.....	125
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	135
6. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КАРБОКСИЛАТІВ КУПРУМУ(II) З БЕНЗГІДРАЗИДОМ ТА ІЗОНІКОТИНГІДРАЗИДОМ.....	136
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6.....	146
7. ВИВЧЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСІВ КАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З БЕНЗГІДРАЗИДОМ.....	147
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7.....	160
ПІДСУМКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	161
ВИСНОВКИ.....	164
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	166
ДОДАТКИ.....	188

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Скорочення	Назва	Формула
Bhz	бензгідразид	
Phz	фенілацетгідразид	
Inh	ізонікотингідразид	
HAc	оцтова кислота	$\text{CH}_3\text{-COOH}$
HVal	валеріанова кислота	
HBenz	бензенова кислота	
H ₂ Mal	малонова кислота	
H ₂ Pht	фталева кислота	
H ₂ Sal	саліцилова кислота	

H_3SSal

5-сульфосаліцилова
кислота



РСА Рентгено-структурний аналіз

ЕПР Електронний парамагнітний резонанс

СДВ Спектроскопія дифузного відбиття

ІЧ Інфрачервона спектроскопія

ВЗ Водневі зв'язки

ВСТУП

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 вибірковий характер, 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), нікелю(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

полієдрів; 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 гідрозидами бензойної, фенілоцтової та ізонікотинової кислот з аніонами валеріанової, бензойної, маленової, фталевої, саліцилової, 5-сульфосаліцилової кислот.

Встановлено кристалічні структури 8 синтезованих сполук методом РСА.

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

Показано стабілізуючий ефект арилкарбоксилат-аніонів на стійкість гідрозидів 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 гідрозидами та аніонами інших карбонових кислот.

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

Комплекси саліцилату та 5-сульфосаліцилату цинку з бензгідрозидом та 5-сульфосаліцилату цинку з фенілацетгідрозидом 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 обгрунтовані і сформульовані ідея дослідження, постановка завдань і вибір об'єктів дослідження, самостійно виконані повністю синтез усіх арилгідразидів, 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 обгрунтуванні 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.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

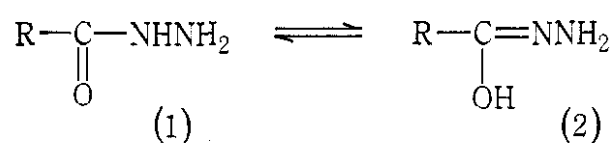
1.1. Гідразиди арилкарбонових кислот як ліганди в комплексах з 3d-металами

1.1.1. Координаційні сполуки 3d-металів з бензгідразидом

Гідразиди є перспективними нітрогеновмісними лігандами для синтезу координаційних сполук з унікальними властивостями, які знаходять широке застосування на практиці [1].

Гідразиди ароматичних кислот та їхні похідні проявляють різноманітну біологічну активність, включаючи протипухлинну, антибактеріальну та протигрибкову, протигельмінтну, протисудомну [2-4]. Гідразиди кислот проявляють антитуберкульозну активність, яку приписують їх здатності утворювати хелати з двозарядними йонами деяких металів [5]. Багато заміщених гідразидів кислот використовуються для лікування психотичних і психоневротичних станів, при яких головним симптомом є депресія. Механізм подібної дії пов'язаний з пригніченням багатьох реакцій, що каталізуються піридоксаль-5-фосфатом як коензимом. Для каталітичної активності ензиму амінооксидази потрібні йон Cu^{2+} і такий коензим. Інгібування моноамінооксидази призводить до зростання рівня катехоламінів і серотоніну в певних ділянках центральної нервової системи. Причинами подібної дії можуть бути реакції гідразидів кислот з металевим центром ензиму амінооксидази, в тому числі за участю піридоксальної групи [6]. Гідразиди карбонових кислот, їхні похідні та комплекси металів на їх основі використовуються для вирішення проблем навколишнього середовища, для очищення стічних вод від металів методом екстракції, для сорбції та в іонообміні, для стабілізації полімерів, для аналітичних цілей [3]. Вони є вихідними матеріалами для широкого кола фармацевтичної продукції та ПАР [4]. Бензгідразид та його похідні мають сильну інсектицидну активність і є виключно ефективними проти комах, чутливих до фосфорорганічних реагентів [7].

Бензгідрозид містить два активних центри: карбонільний атом киснену і атом нітрогену первинної аміногрупи [8]. Термінальна NH₂-група є більш основною порівняно з NH-групою, але в твердому стані є Н-зв'язаною [9]. Автори [10, 11] на підставі даних констант утворення та ІЧ спектроскопії комплексів купруму(II) та кадмію(II) припустили два можливі варіанти координації бензгідрозиду: 1) через атоми карбонільного киснену та нітрогену аміногрупи, 2) лише через карбонільний киснен. У водних розчинах бензгідрозид перебуває в рівновазі двох таутомерних форм:



У нейтральному і слабокислому середовищі домінує кето-форма (1), а при додаванні луку рівновага зсувається в бік енольної форми (2), здатної до відщеплення протона [12]. Тому є можливим утворення двох видів комплексів залежно від середовища та умов виділення. У нейтральному і слабокислому середовищі він виступає як нейтральний моно- або бідентатний ліганд з утворенням катіонних комплексів, тоді як у лужному середовищі він виступає як одноосновний бідентатний ліганд з утворенням нейтральних комплексів [5]. Внаслідок цього можливе утворення комплексів, що містять залишки L-депротонованої молекули бензгідрозиду. Автори [12] синтезували Co^{III}L₃, Co^{III}L₂NO₂·2H₂O, Ni^{II}L₂(HL). У депротонованій формі бензгідрозид входить і до складу розчинного в ДМФА і ДМСО комплексу на основі діетилдітіокарбонату нікелю [Ni(C₂H₅COS₂)L] [13]. В роботі [14] описані комплекси ренію(V), в яких бензгідрозид виступає як трьохосновний бідентатний ліганд.

Особливий інтерес у зв'язку як з біологічними, так і з хімічними аспектами представляють бензгідрозидні комплекси купруму. При взаємодії з бензгідрозидом солей купруму(II) можливе утворення комплексів Cu²⁺, Cu⁺, а також сполук, які одночасно містять купрум в неоднакових ступенях окиснення. Автори [15] синтезували комплекс [Cu(HL)₂(H₂O)₂]SO₄ блакитного кольору

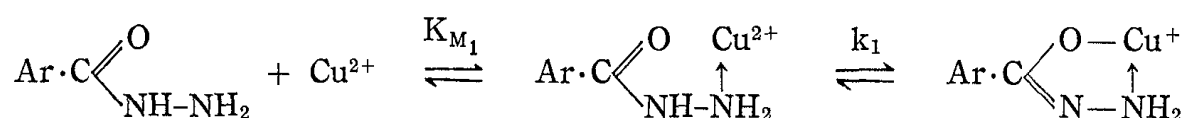
взаємодією спиртового розчину бензгідразиду з водним розчином сульфату купруму(II). Очевидно, це був перший комплекс з бензгідразидом як лігандом. Пізніше було припущено, що координація купруму(II) з бензгідразидом у цій сполуці здійснюється через карбонільний кисень і термінальний атом нітрогену аміногрупи з утворенням п'ятичленного хелатного кільця з плоскою конфігурацією атома купруму [6]. Комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ аналогічної будови темно-синього кольору з викривленою октаедричною геометрією, підтвердженою методами магнетохімії, ЕС та ЕПР, описаний також для нітрату купруму(II) [16]. Він не розчиняється у воді, етанолі, хлороформі, ацетоні, ефірі і бензолі, але розчиняється в ДМФА і ДМСО.

Було синтезовано також несольватований комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2](\text{NO}_3)_2$, для якого в роботах [3] і [17,18] з практично ідентичних даних РСА зроблені неоднакові висновки про структуру комплексу. Автори [3] вважають, що структура побудована з дискретних плоско-квадратних катіонів, в яких атом купруму пов'язаний з двома молекулами бензгідразиду через карбонільний кисень амідну і нітроген аміногрупи з утворенням хромофору CuN_2O_2 . Два нітрат-аніони не координовані, але взаємодіють з комплексним катіоном за допомогою водневого зв'язку з використанням атомів кисню нітрат-аніону і гідрогенів аміногрупи гідразидного фрагмента. А в роботах [17, 18] стверджується, що два атоми кисню нітрат-іонів в цьому комплексі знаходяться в апікальних позиціях витягнутого сильно аксіально викривленого октаедра CuN_2O_4 . Протиріччя, очевидно, може бути пов'язане з тим, що відстань $\text{Cu}-\text{O}$ (нітрат) велика (2.568 Å), тому автори [18] вважають, що кисень нітрат-аніону можна розглядати як напівкоординований. Досить близьку структуру має і аналогічний комплекс ніколу $[\text{Ni}(\text{Bhz})_2(\text{NO}_3)_2]$ [7]. У ньому, як і в комплексі купруму, нітрат-іони знаходяться в апікальних положеннях злегка викривленого октаедра.

У разі хлориду купруму виділено кілька комплексів з бензгідразидом [19]: $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_4(\text{HL})_2\text{Cl}_5$. Будова останнього комплексу пояснена в роботі [6], де показано, що при взаємодії крижаних розчинів хлориду купруму(II)

з бензгідразидом утворюється звичайний комплекс $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$, а при взаємодії гарячих розчинів і при надлишку купруму(II) виділяється комплекс, що містить купрум одночасно в двох ступенях окислення: $[(\text{HL})_2\text{Cu}]^{2+} 2\text{Cl}^- \cdot 3\text{CuCl}$, з переносом заряду між ними, встановлена його структура методом РСА. Розчинні в метанолі та етанолі комплекси бензгідразиду з різними солями купруму $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COO}$) описані також в роботі [3].

Автори [10] методом рН-метричного титрування встановили, що дисоціації протона від амідного нітрогену сприяє асоціація іона купруму до термінального нітрогену, що залежить від електронної структури гідразиду. Виходячи з цього, процес хелатоутворення деяких гідразидів, в тому числі ізонікотингідразиду і бензгідразиду, можна розглядати як таку, що складається з двох стадій:



Перша стадія залежить від основності термінального нітрогену, а друга - від кислотності амідного нітрогену. Ці ж автори виділили комплекси хлоридів купруму(II) (блакитного кольору) і кадмію(II) (безбарвний) з бензгідразидом складу MLX_2 [11].

Синтезовано змішанолігандний комплекс $[\text{Cu}(\text{BH})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ і визначена його структура [18]. У ньому геометрія купруму найкраще описується як дуже слабо викривлений плоский квадрат. Купрум зв'язаний з двома піридиловими атомами нітрогену, карбонільним киснем і нітрогеном гідразину, тобто хромофор CuN_3O . Досить схожий комплекс, що містить крім бензгідразиду також амінний ліганд, описаний також для нікелю: $[\text{Ni}(\text{BH})(\text{Tren})](\text{ClO}_4)_2$ (Tren - трис(аміноетил)амін) [7].

В результаті взаємодії галогенідних солей з бензгідразидом були синтезовані комплекси складу $\text{M}(\text{HL})_3\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{Cl}$, $n = 2$, $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{X} = \text{Br}$, $n = 0$, $\text{X} = \text{I}$, $n = 1$, $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ [20]. Встановлено, що є закономірності в зміні розчинності: вона монотонно падає в ряді хлоридів зі збільшенням порядкового номера металу-комплексоутворювача від мангану до

нікелю. Комплекси аналогічного складу $M(HL)_3SO_4$ ці ж автори добули також із сульфат-аніоном [12]. В роботі [21] описані високоспінові комплекси $M(HL)Cl_2$ ($M = Mn, Cu, Cd$), $Fe(HL)SO_4 \cdot 6H_2O$, $Zn(HL)_2Cl_2$, $Pd(HL)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(HL)_2SO_4 \cdot H_2O$, $Cr(HL)_3Cl_3$, $Ni(HL)_3Cl_2$, $Co(HL)_3Cl_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(HL)_3(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Стехіометрія виділених продуктів визначається аніоном узятій солі і співвідношенням метал: ліганд при синтезі. Так, для цинку і кадмію автори [22] виділили $[M(HL)_2(NO_3)]NO_3(H_2O)$ ($M = Zn, Cd$), $[Zn(HL)_2Cl_2]H_2O$, $[Cd(HL)_2Cl_2]$. Автори [21] вважають, що в синтезованих ними комплексах бензгідразид зв'язаний в імідольній формі монодентатно через нітроген. З ними не згодні автори [6], які виділили ряд комплексів бензгідразиду з різними солями кобальту і нікелю: $M(HL)_3X_2$ ($M = Ni, X = Cl, I$; $M = Co, X = Cl, I, NO_3, \frac{1}{2} SO_4$), $M(HL)_2(SCN)_2$ ($M = Ni, Co$), $Ni(HL)_3SO_4 \cdot 2H_2O$. Вони вважають, що бензгідразид бідентатний з координацією через карбонільний кисень і нітроген аміногрупи.

Автори [23] синтезували комплекси з кетонною формою бензгідразиду:

$Cu(HL)_2X_2$ ($X = Cl, ClO_4, NO_3, \frac{1}{2} SO_4$), $Cu(HL)_2X_2 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, \frac{1}{2} SO_4$), $M(HL)_3X_2 \cdot nH_2O$ ($M = Ni, X = Cl, NO_3$; $M = Co, X = Cl, NO_3, \frac{1}{2} SO_4$), а для купруму(II) і кобальту(III) також і з депротонованим лігандом – CuL_2 і CoL_3 .

Синтезовані комплекси кобальту(II) $[Co(HL)_2(H_2O)_2]X_2$ ($X = Cl, NO_3, \frac{1}{2} SO_4$) $[Co(HL)_3]X_2 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, n = 3, X = NO_3, n = 0$) червоного або рожевого кольору, розчинні у воді, етанолі, ДМФА, ДМСО і піридині і нерозчинні у хлороформі, ацетоні, ефірі та бензолі [24]. Описані комплекси $[M(HL)_2]X_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$; $X = \frac{1}{2}SO_4^{2-}, CH_3COO^-$), до складу яких бензгідразид входить у кетонній формі [8].

Для цинку відомі бензгідразидні комплекси з нітрит-аніоном $[Zn(HL)_2(NO_2)_2]$, а також такі, що містять одночасно різні аніони - $[Zn(HL)_3](ClO_4)BrH_2O$ [25]. Комплекси з різними аніонами синтезовані також для ніколу – $[Ni(HL)_3](H_2O)(NO_3)(ClO_4)$ [7].

Автори [26] визначили структуру сольвату з метанолом $[Ni(HL)_3]Cl_2 \cdot 3CH_3OH$. Геометрія цього комплексу досить близька до вивченої нами [27] структури гідратованого комплексу $[Ni(HL)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$. У комплексному катіоні

ліганди координовані до центрального атому бідентатно, хелатуючи атом металу через кисень і гідразіновий нітроген. Структурні одиниці кристалу зв'язані катіон-аніон електростатичною взаємодією і водневими зв'язками, що включають обидві молекули води, обидва аніони хлору та атоми нітрогену хелатних кілець комплексного катіону.

Описано також комплекси, що не містять сольватних молекул, а саме добре розчинні в етанолі та метанолі комплекси ніколу(II) складу 1:3 $[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COO}$) із викривлено-октаедричним оточенням ніколу [26]. Для нітрату ніколу добуто також комплекс $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2]$ [7]. У цій сполуці, як і в двох інших, описаних в роботі [7], у бензгідразиді зв'язування з металом проходить через кисень і амінний нітроген. При цьому октаедри в комплексах $[\text{Ni}(\text{HL})_3](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ і $[\text{Ni}(\text{BH})(\text{Tren})](\text{ClO}_4)_2$ сильно викривлені.

У роботі [28] синтезовані і охарактеризовані розчинні у воді і нерозчинні в органічних розчинниках комплекси солей ванадію з бензгідразидом $[\text{VO}(\text{HL})\text{X}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \frac{1}{2} \text{SO}_4$), $[\text{VO}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а також дуже добре розчинний в органічних розчинниках і нерозчинний в воді VOL_2 , всі вони парамагнітні і відповідають мономерній будові.

Автори [29] при реакції дипіколілату ванадилу з бензгідразидом виділили комплекс $[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNCOPh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який утворюється в розчині в результаті диспропорціонування. Його катіон містить семикоординований ванадій(III) з двома молекулами води в апікальному положенні пентагональної біпіраміди. Аніон містить двічі депротонованої гідразидо(2-) ліганд NHNCOPh^{2-} , що утворює N,O-хелат.

При використанні як прекурсора аква-оксо-саліцилальдегід-L-аланінато-ванадію(IV) був виділений комплекс $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{NHNHCOPh})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Робота [29] представляє особливий інтерес з тієї точки зору, що в ній структурно охарактеризовані молекулярна форма бензгідразиду NH_2NHCOPh , монодепротонована NHNHCOPh і двічі депротонована NHNCOPh . Автори [5] виділили комплекс $\text{Hg}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$ і припустили в ньому монодентатну координацію бензгідразиду через нітроген аміногрупи. Був також виділений комплекс HgLCl

[5, 9]. Описано також комплекси з двічі депротонованим бензгідразидом $\text{Hg}_2(\text{L}-\text{H})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{SCN}$) [5].

Автори [30] синтезували діамагнітний при кімнатній температурі і розчинний лише у дихлорметані комплекс $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HL})]$ жовтого кольору, чутливий до дії повітря, в зв'язку з чим його колір поступово змінюється.

Були добуті комплекси $[\text{Pt}(\text{HL})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [2]. Комплекси $[\text{Pt}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ раніше описані в роботі [31].

Представляють великий інтерес біметалічні комплекси, до складу яких входить бензгідразид. В роботі [32] описані розчинні лише у ДМФА і ДМСО комплекси купруму, цинку, кобальту і ніколу з тетраціаномеркурят-аніоном складу $\text{MHg}(\text{Bhz})_2(\text{SCN})_4$.

Були синтезовані також комплекси і з тетраціаноаргентатами нікелю $\text{Ni}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2 \cdot \text{HL}$ [33] і кобальту $\text{Co}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2 \cdot \text{HL}$ [34]. Вони також мають полімерну будову за рахунок місткових груп SCN . Відзначено, що комплекс $\text{Co}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2 \cdot \text{HL}$ не розчиняється у неполярних розчинниках (бензол, гексан, CCl_4 , CHCl_3) і розкладається в полярних (вода, етанол, ацетон, ДМФА, ДМСО). На підставі величини опору при кімнатній температурі автори [34] віднесли його до напівпровідників. Аналогічні сполуки бензгідразиду для нікелю і кобальту добуті також і з тетраціанокупратами(I) [35].

Набагато менше порівняно з солями неорганічних кислот вивчено взаємодію бензгідразиду з карбоксилатами. Разом з тим продукти такої взаємодії можуть мати досить цікаву будову.

Нами синтезовано сполуки $[\text{Co}(\text{HL})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (H_2Mal – малінова кислота), що має молекулярну структуру зі спотворено-октаедричною координацією кобальту [27]. Бензгідразид утворює п'ятичленний, а малонат-аніон – шестичленний хелатний цикл. Октаедр доповнюється двома молекулами води.

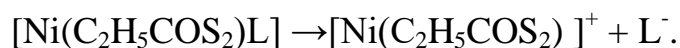
Деякі комплекси перехідних металів з гідразидами проявляють ефект інгібування росту бактерій і грибів [2]. Комплекси хлоридів і нітратів цинку і

кадмію з бензгідразидом виявляють бактерицидні властивості відносно мікроорганізмів *Pseudomonas aerug.*, *Streptococcus pn.*, *Bacil. Subtilis*, а до *Acinetobacter bauman*, *Sarcina flava*, *Proteus m.* виявляють лише бактериостатичну, тобто тимчасово гальмівну дію [22].

Було показано [32], що комплекси $MHg(HL)_2(SCN)_4$ ($M = Cu, Zn, Co, Ni$) чинять дію на бактерії *E. Coli* і *K. Pneumoniae*, а комплекси Cu и Co також повністю інгібують гриби *Aspergillus flavus* і *Penicillium sp.* Комплекс $HgLCI$ більш ефективно перешкоджає росту тих самих грибів порівняно з вільним лігандом [9]. Активність $Ni[Ag(SCN)_2]_2 \cdot HL$ відносно *E. Coli* та *B. subtilis*, навпаки, дещо знижена порівняно з вихідними компонентами, що автори [33] пояснюють міцним зв'язуванням компонентів в полімерному комплексі.

Комплекси кобальту з бензгідразидом [24] виявляють протигрибкову активність відносно *Alternaria tenuissima*, *A. alternate*, *A. triticina*, *A. brassicae*, *A. sesami*, *Curvularia lunata*, *Pseudocercospora sp.*, *Colletotrichum capsici*, *Fusarium oxysporum udam*, *F. oxysporum lini* і *Helminthosporum sativum* велику порівняно і з вихідним лігандом, і з вихідними солями кобальту. Протоогрибкова активність залежить від природи аніона і зменшується в ряді: $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$

Комплекс $[Ni(C_2H_5COS_2)L]$ показав активність проти бактерій *B. cereus* (G+). Можливо, це зумовлено комбінованим ефектом токсичності металу і дитіокарбонат-аніону, який взаємодіє зі слідами металів бактерій. Автори [13] вважають, що нейтральний змішанолігандний комплекс проникає крізь стінки клітин і дисоціює:



Встановлено [2], що комплекси платини з бензгідразидом виявляють цитотоксичний ефект відносно лейкемії Френда, який може зрівнятися з дією цисплатину. Вони також виявляють активність проти дріжджових грибів, більшу порівняно з вихідним бензгідразидом [36].

Комплекси $Cu(Bhz)_2(NO_3)_2$ і $[Cu(Bhz)(bipy)](ClO_4)_2(H_2O)_2$ проявляють антибактеріальну активність проти *Escherichia coli*, а також супероксиддисмутазну активність, тобто здатні видаляти супероксидний йон O_2^-

шляхом диспропорціонування його на молекулярний кисень і пероксид гідрогену [18, 7]. Їхня супероксиддисмутазна активність близька до такої у найактивніших модельних сполук, але трохи менша, ніж у природного ензиму [18]. Значну каталітичну активність відносно дисмутації супероксид-аніонів проявляє комплекс $[\text{Ni}(\text{HL})_3](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ [7].

Комплекс $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{C}_{12}(\text{PPh}_3)_2(\text{HL})]$ може бути ефективним каталізатором окислення спиртів в альдегіди [30].

Таким чином, гідразид бензойної кислоти являє великий інтерес для координаційної хімії. Він утворює різноманітні комплекси з d-металами. У всіх структурно досліджених комплексах він бідентатний і утворює п'ятичленні цикли за участю кисню та нітрогену. Ряд координаційних сполук d-металів з бензгідразидом здатні виявляти біологічну активність, що перевищує активність вільного ліганда.

Дані про структуру комплексів з фенілацетгідразидом у Кембриджській бібліотеці відсутні. Інформація про координаційні сполуки 3d-металів з таким лігандом обмежується роботою [37].

1.1.2. Координаційні сполуки 3d-металів з ізонікотингідразидом

Металічні комплекси ізонікотингідразиду мають велике значення завдяки їх антитуберкульозній активності. Автори [38] синтезували комплекси хлоридів $\text{Zn}(\text{II})$ і $\text{Mn}(\text{II})$ з цим лігандом.

Було вивчено комплексоутворення ізонікотингідразиду з $\text{Ni}(\text{II})$ у воді і водному ацетонітрилі. Визначені константи утворення комплексів складу $\text{Ni}(\text{HL})^{3+}$, NiL^{2+} , $\text{NiL}(\text{HL})^{3+}$, NiL_2^{2+} . Встановлено, що стійкість комплексів $\text{Ni}(\text{II})$ з ізонікотингідразидом визначається дегідратацією йона металу, зменшенням донорної здатності гідразидного фрагменту, що координується, при протонуванні піридинового замісника, утворенням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між протонованим і депротонованим піридиновими атомами

нітрогену в $\text{NiL}(\text{HL})^{3+}$, а також стекінговою взаємодією гетероциклів в NiL_2^{2+} [39].

Комплексоутворення $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Ni}(\text{II})$ з ізонікотингідрозидом у водно-етанольних розчинах було вивчено методами рН-метрії, спектрофотометрії і ЯМР. Визначені константи утворення комплексів $\text{M}(\text{HL})^{3+}$, ML^{2+} , $\text{ML}(\text{HL})^{3+}$, ML_2^{2+} , де $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ і Ni^{2+} . У ізомері CuL_2^{2+} спостерігалася зміна способу координації: один з лігандів координований бідентатно, а інший – монодентатно через піридиновий атом нітрогену [40].

Одержано змішанолігандні комплекси $[\text{Cu}(\text{A})(\text{B})_n](\text{X})$, де A – ацетилацетонат-йон, B – ізонікотингідрозид, $\text{X} = \text{NO}_3^-$ або ClO_4^- , $n = 1$ або 2 , і методом ЕПР встановлено квадратно-пірамідальне п'ятикоординаційне оточення атома купруму [41].

Синтезовано і охарактеризовано комплекс купруму(II) $\text{Cu}[\text{Ti}(\text{SCN}_2)_2 \cdot \text{L}]$. Ліганд координований через групи $\text{C}=\text{O}$ і $-\text{NH}_2$. Електронні і ЕПР спектри свідчать про плоску геометрію комплексів [42].

Добутий і досліджений елементним аналізом, молярною електропровідністю, магнітними вимірюваннями, ІЧ та електронними спектрами комплекс з ізонікотингідрозидом складу $\text{CoZn}(\text{NCS})_4 \cdot 6\text{L}$. Встановлено, що комплекси йонні, кобальт знаходиться в октаедричному оточенні [43].

Синтезовані комплекси типу $\text{NiM}(\text{SCN})_4 \cdot x\text{L}$, де $\text{M} = \text{Cd}(\text{II})$ і $\text{Hg}(\text{II})$, $x = 2$ або 4 [44].

Одержано комплекси складу: $\text{M}(\text{IN})_6\text{X}_2$ ($\text{M}: \text{Co}$; $\text{X}: \text{Cl}$ і Br , $\text{M}: \text{Ni}$; $\text{X}: \text{Cl}$, Br і I), а також $\text{M}(\text{IN})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{M}: \text{Co}$, Ni , Cd). Для даної серії ізоморфних комплексів сума різниць між величинами коливань вільної ізонікотинової кислоти і координованого ліганда зростає в порядку зміни других іонізаційних потенціалів металів, зрушення частот також залежать від галогену. Запропонована структура тетраціанонікелатних комплексів складається з полімерних шарів $\text{M}-\text{Ni}(\text{CN})_4$ з молекулами ізонікотинової кислоти, пов'язаними безпосередньо з атомом металу [45].

Характерною особливістю ізонікотингідрозиду є наявність в його молекулі двох функціональних груп, донорні атоми яких не можуть координуватись з одним комплексоутворювачем одночасно, така будова молекули зумовлює широкий спектр варіантів утворення полімерних комплексів. Встановлено, що з ацетатом мангану(II) гідрозид ізонікотинової кислоти утворює 2D координаційний полімер з лінійною молекулою [46]. У роботі [47] описано будову комплексу терефталату кобальту(II) з ізонікотингідрозидом, що являє собою лінійно координовані атоми металу гідрозидом, які додатково зв'язані між собою терефталат-аніонами. При взаємодії ціаніду купрум(І) було виділено координаційний полімер сітчастої будови [48], а при заміні ціаніду на йодид утворюється лінійний полімерний комплекс, у якому гідрозид ізонікотинової кислоти координується з атомами купрум(І) виключно через піридиновий нітроген, гідрозидна група не бере участі у координації імовірно через утворення водневих зв'язків [49]. Автори [50] також синтезували комплекс ціаніду купрум(І), проте не сітчастої, а розгалуженої структури. А при взаємодії перхлорату цинку з ізонікотингідрозидом було виділено комплекс, що мав архітектуру тривимірної сітки [51].

Ізонікотингідрозид утворює два різних комплекси з купрумом залежно від ступеня окислення йона металу. Показано, що обидва комплекси виявляють антивірусну активність проти вірусу саркоми курей Рауса, вірусу пухлини РНК. Антивірусна активність комплексів була приписана їхній здатності інгібувати ендогенну зворотну транскриптазну активність. Показано, що обидва ці комплекси інгібують і ендогенні, і екзогенні реакції. Настільки низька кінцева концентрація, як 50 мкмоль/л Cu(II) і Cu(I), інгібує ендогену реакцію до величин 93 і 75 % відповідно. Інгібування екзогенних реакцій варіюється залежно від зразка. Проведені дослідження з використанням різних синтетичних зразків показує інгібування обох стадій оборотної транскрипції мідними комплексами ізоніазиду [52]. Мідний комплекс інгібує РНК-залежну ДНК-полімеразу вірусу саркоми курей Рауса і інактивує його здатність до злоякісного перероджування клітин ембріонів курчат. Комплекс Cu – ІНГ зв'язується з геномом ДНК вірусу

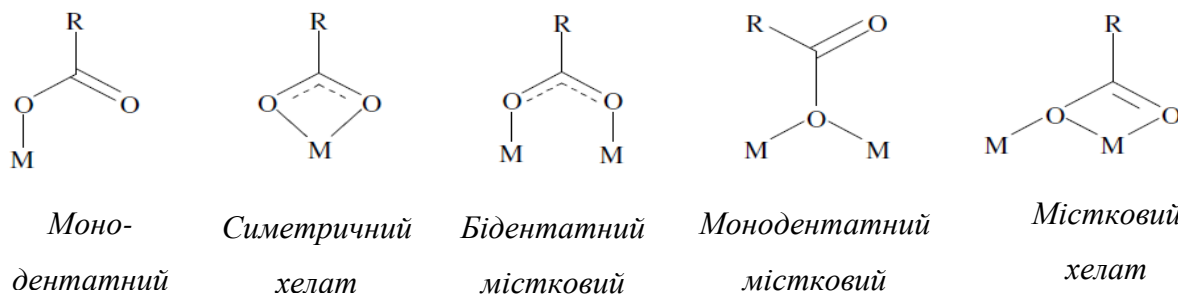
саркоми курей Рауса (ВСК), який має значення завдяки його здатності інгібувати РНК-залежну ДНК-полімеразу. Комплекс зв'язує РНК ефективніше, ніж ДНК. Гомополімери rA і rU зв'язуються з комплексом Cu-ІНГ більшою мірою, ніж rC. Кожен окремо ані ізонікотингідрозид, ані CuSO_4 не зв'язуються ні з ДНК, ні з РНК, ні з полі(rA), полі(rU) або полі(rC). Однак сам CuSO_4 зв'язує полі(rI), на відміну від ізонікотингідрозиду. Додатково до синтезу ДНК вірусу, синтез клітинного ДНК курячих ембріонів інгібується комплексом купрум – ізонікотингідрозид. Ступінь інгібування клітинного ДНК більша, ніж синтезу клітинного РНК і протеїнів. Не спостерігалось селективного інгібування переродження в клітинах, попередньо інфікованих вірусом саркоми курей Рауса [53].

У нейтральному середовищі при співвідношеннях метал : ліганд 1:1 і 1:2 були синтезовані нові тверді комплекси металів з ізонікотингідрозидом. Комплекс ацетату нікелю(II) з ізонікотингідрозидом складу 1:2 має меншу термостабільність. Встановлено, що взагалі тверді комплекси ацетатів металів з ізонікотингідрозидом мають унікальну форму екзотерми розкладання, що можна використовувати як швидкий і чутливий спосіб для визначення комплексів, що містять ацетат-іон [54].

1.2. Карбоксилати 3d-металів та їхня роль у координаційних сполуках з N-вмісними лігандами

1.2.1. Координаційні сполуки монокарбоксилатів 3d-металів з N-вмісними лігандами

Карбоксилати являють собою складні об'єкти для вивчення як ліганди при комплексоутворенні, оскільки вони проявляють різноманітні варіанти координації або можуть виступати в ролі зовнішньосферного аніона. Автори [55] розрізняють такі основні варіанти координації карбоксилат-аніона:



Для бензоатних та валератних комплексів 3d-металів монодентатна координація аніонного ліганда може проявлятися у змішаних сполуках з іншими, в основному монодентатними нітрогеновмісними лігандами. У роботі [56] описується методика добування в ацетонітрилі та структурні особливості двох ізомерних комплексів кобальту(II) з монодентатно координованим бензоат-аніоном у внутрішній сфері. У випадку різнолігандних комплексів також можливий такий тип зв'язування карбоксилат-аніона особливо у поєднанні з монодентатним нітрогеновмісним лігандом, така тенденція простежується у роботі [57]. Автори [58] описали комплекс купруму(II) з нікотинамідом, де валерат-аніон також проявляє монодентатну координацію.

При збільшенні дентатності нітрогеновмісного ліганда змінюється і спосіб координації карбоксилату. При реакції піразину з бензоатами 3d-металів в результаті гідротермального синтезу було синтезовано сполуку, де бензоат-аніон виступає в ролі симетричного хелатного ліганда у внутрішній сфері комплексу [59]. Автори [60] описали комплекс бензоату купруму(II) з тридентатним лігандом, в якому два бензоат-аніони, координуючись з одним центром, проявляють різні способи координації: один монодентатний, а інший - симетричний хелат, де обидва донорних атоми оксигену бензоат-аніона координують один атом металу.

Дуже часто бензоати та валерати проявляють бідентатний містковий спосіб координації, тобто зв'язуються двома атомами оксигену карбоксильної групи з двома різними атомами металу. Такий тип координації описаний в роботі [61] для комплексів ніколу(II), причому бензоат-аніон координується щоразу з іншим атомом металу і таким чином утворює полімерний комплекс, що

складається з центрів ніколу(II), зв'язаних між собою бензоат-аніонами. Для валерат-аніона описано біядерний комплекс кобальту(II) з нікотинамідом, до складу якого входять чотири валерат-аніони, два з яких координуються бідентатно, а два інші проявляють бідентатно-містковий спосіб координації[62]. Така структура реалізується як для змішанолігандних комплексів, так і для монолігандних. Разом з утворенням цієї структури карбоксилат-аніон може проявляти і інші варіанти координації.

Автори [63] описують утворення п'яти комплексів купруму(II) з бензоат-аніоном типу «китайський ліхтарик» з молекулами різних аліфатичних одноатомних спиртів як лігандів. Комплекси такої будови можуть утворюватись, коли нейтральним лігандом виступає сполука, що містить гетероцикл. У роботі [64] описано будову комплексу з валерат-аніоном типу «китайський ліхтарик», де нітрогеновмісним лігандом виступає нікотинамід. Така структура описана також для комплексу ніколу(II), де в ролі нейтрального ліганда виступає недепротонована молекула бензойної кислоти [65].

Здатність монокарбоксилат-аніона координуватись через атоми кисню карбоксильної групи з двома різними атомами металу не завжди призводить до утворення структури «китайський ліхтарик». При заміні двовалентного купруму на одновалентний можна добути структуру схожого характеру, але іншої геометричної будови. У роботі [66] описано комплекс з чотирма атомами купруму(I), які зв'язані бензоат-аніонами у кубічний координаційний поліедр. Із йонами феруму карбоксилати утворюють сполуки складної будови. Як правило, це три атоми феруму, циклічно зв'язані між собою дев'ятьма карбоксилат-аніонами, такі комплекси мають специфічні магнітні властивості [67].

Автори [68] синтезували біметальний комплекс цинку і купруму(II) у, якому разом з бідентатно-містковою координацією один бензоат-аніон координується одним атомом кисню з двома атомами металів.

До специфічних способів координації карбоксилат-аніонів можна віднести утворення місткового хелату. У роботі [69] синтезовано комплекс з такою

координацією бензоат-аніона, за якої обидва атоми кисню зв'язуються з одним атомом цинку, причому один з них відіграє ще і роль місткового атома.

На відміну від валерат-аніона, присутній в структурі бензоат-аніона фенільний замісник зумовлює наявність ще одного досить специфічного способу координації – утворення π -комплексів. Бензольне кільце у цьому випадку може виступати в ролі співліганда у поєднанні з іншим π -донорним лігандом. У літературі [70, 71] описано багато комплексів зі складним, комплексним аніоном, в якому атом хрому координований π -ароматичною системою бензольного кільця бензоат-аніона і трьома молекулами CO, утворюючи так званий бензохромтрен-аніон (η^6 - бензотрикарбонілхром). Проте, у роботі [72] описано комплекс, в якому атом хрому координований π -електронними системами двох бензоат-аніонів, при цьому утворюється так званий «сандвічевий комплекс».

Як валерат-, так і бензоат-аніони можуть бути витіснені у зовнішню сферу. Це може бути зумовлено як стеричними факторами, так і більшою міцністю зв'язку нейтрального ліганда з металом порівняно з карбоксилат-аніоном, а також наявністю вакантних місць у координаційному поліедри внутрішньої сфери комплексу, тому у літературі описано багато комплексів, в яких карбоксилат-аніони не входять у внутрішню сферу комплексу і є зовнішньосферними аніонами [73].

1.2.2. Координаційні сполуки дикарбоксилатів 3d-металів з N-вмісними лігандами

Координаційні сполуки, що містять залишки фталевої кислоти H_2Pht , цікаві як з теоретичної, так і з практичної точки зору. Зокрема, вони здатні каталізувати різні реакції, причому важливою в різних каталітичних процесах може виявитися саме некоординована карбоксильна група залишку Pht^{2-} і $HPht^-$ [74].

Аніони о-фталевої кислоти H_2Pht є вельми цікавими об'єктами з точки зору комплексоутворення. Фталатний ліганд виявляє велику різноманітність в будові

комплексів з H_2Pht , що представляють собою полімерні або мономерні утворення з різною функцією двох хімічно еквівалентних карбоксильних груп [75]. При цьому для кислоти та її залишків - моноаніона $HPht^-$ і діаніона Pht^{2-} - структурна функція визначається компромісом між стеричними труднощами, обумовленими двома карбоксильними групами в о-положенні, та їхнім прагненням утворити максимальне число зв'язків метал - кисень при комплексоутворенні [76]. На підставі аналізу великого масиву власних і літературних даних автори [77] виокремлюють 26 способів координації о-фталат-аніону з дентатністю від 1 до 7. При цьому на спосіб координації фталат-аніону в різнолігандних комплексах впливають також стеричні характеристики інших лігандів (співлігандів). У літературі описані комплекси, що містять поряд з фталат-аніонами молекулярні нітрогеновмісні ліганди, зокрема, піридин і метилпіридин [74-76].

Цікавим є, як може змінитися функція фталат-аніону в координаційній сполуці при заміні молекулярного ліганда на інший, з потенційно більшою дентатністю.

Здатність до одночасного існування в комплексах і монодепротонованих аніонів $HPht^-$, і нейтральних молекул H_2Pht , і повністю депротонованих кислотних залишків Pht^{2-} в кристалах створює можливість реалізації найрізноманітнішої архітектури. Проте в більшості випадків в комплексах фталат-аніон є бідентатним лігандом і координується до йонів металів через один атом кисню кожної з двох карбоксильних груп. Змішанолігандні комплекси, що містять разом із фталат-аніоном також інші ліганди, можуть мати мономерну, димерну або полімерну структуру. В останньому випадку можливе утворення лінійних, зигзагоподібних чи спіральних ланцюгів. Заміна молекули води у фталаті купруму(II) на нітрогеновмісний ліганд може призводити до суттєвої зміни структури координаційної сполуки. Так, кристалічна структура комплексу з 4-амінопіридином $[Cu(Pht)(NH_2-Py)_2]_n$ [78] складається із структурних одиниць $[Cu(Pht)(NH_2-Py)_2]$, зв'язаних у нескінченні спіральні ланцюги містковими фталат-аніонами. Аналогічну будову має комплекс з 1-

метилімідазолом $[\text{Cu}(\text{Pht})(1\text{-MeIm})_2]_n$ [77], в якому кожен атом купруму має квадратну координацію за рахунок двох атомів кисню двох фталат-аніонів і двох атомів нітрогену двох лігандів 1-MeIm. У випадку 4-метилімідазолу у сполуці $[\text{Cu}(\text{Pht})(4\text{-MeIm})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [79] структурні одиниці $[\text{Cu}(\text{Pht})(4\text{-MeIm})_2(\text{H}_2\text{O})]$ також зв'язані у нескінченні спіральні ланцюжки містковими фталат-іонами. Квадратно-пірамідальне оточення купруму включає два атоми нітрогену двох 4-метилімідазольних лігандів, два атоми кисню двох карбоксильних груп різних фталат-аніонів і атом кисню молекули води.

Дикарбоксилат-аніони широко використовують як ліганди для створення різноманітних металевих комплексів з цікавими складами і конфігураціями, які можуть представляти інтерес з точки зору електричної провідності, магнетизму, хімії структур «господар - гість», йонообміну, каталізу, нелінійної оптики [80]. Малонат-іони використовуються в супрамолекулярній хімії в процесах молекулярної інженерії, контрольованої збірки, для дизайну комплексів із заданими незвичайними і цікавими магнітними властивостями [81]. Завдяки відносно простим структурам солі малонової кислоти (H_2Malon) служать корисними моделями для розуміння поведінки складніших біологічних об'єктів. Зокрема, малонати металів можуть виступати як інгібітори матриць металопротейназ, а також як модель для карбоксиглутамінової кислоти [82]. Незважаючи на відносну простоту будови, малонат-діаніон є досить гнучким з точки зору стереохімії і для нього можливі різноманітні способи зв'язування з йонами металів у кристалічному стані. Завдяки наявності двох карбоксигруп він, як і інші дикарбоксилати, може бути хелатуючим, а може виступати і як бідентатний ліганд з координацією через дві групи COO^- без хелатування цих груп [83]. Більш того, малонат-іон (діаніон 1,3-пропандіоївої кислоти) вирізняється різноманітністю способів координації навіть серед інших дикарбоксилатів (оксалат, терефталат, фумарат, малеат, сукцинат, адипат тощо). Це обумовлено тим, що крім самої наявності двох карбоксильних груп важливо і те, що вони знаходяться в 1,3-положенні, що дозволяє йому одночасно проявляти себе і як бідентатно-хелатуючий ліганд, і утворювати містки різних

конформацій, наприклад, син-син, анти-анти, син-анти. Внаслідок цього він здатний бути бідентатним, тетрадентатним, пентадентатним і гептадентатним. До того ж атоми оксигену малонат-іона здатні утворювати водневі зв'язки у твердому стані. З цих причин структури на основі малонату можуть бути тримірними, двомірними і зигзагоподібними ланцюгами. Структурна різноманітність метал-малонатів відбивається на їхніх магнітних властивостях [84]. Склад продуктів взаємодії іонів 3d-металів з малонат-іоном значною мірою залежить від умов проведення реакції. Для одних комплексів купруму(II), що містять лише малонат-аніони і молекули води як ліганди, описано 6 кристалічних структур, особливості яких пов'язані з різними карбоксилат-містковими функціями малонат-аніону і різними структурними функціями молекул води. Більшість цих структур є дімерними або полімерними [85].

1.2.3. Координаційні сполуки саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з N-вмісними лігандами

Саліцилати в комплексах з 3d-металами проявляють досить характерні способи координації для монокарбоксилатів, проте наявність фенольного атома оксигену в орто-положенні створює додаткові можливості для зв'язування з атомом-комплексоутворювачем. Саліцилова кислота може бути моно- або двічі депротонувана і відповідно від ступеня депротонованості будуть змінюватись і варіанти координації. Автори [86, 87] синтезували комплекс, у якому саліцилат-аніон проявляє монодентатний характер координації через атом оксигену карбоксильної групи. Такий спосіб координації зумовлений наявністю сильного водневого зв'язку між фенольним атомом гідрогену і другим оксигеном карбоксильної групи, внаслідок чого утворюється замкнутий цикл. Цей фактор не лише сприяє монодентатній координації саліцилат-аніона, але і може визначати його входження у зовнішню сферу комплексу. У роботах [88, 89] описуються комплекси купруму(II) з ортофенантроліном і цинку з нікотинамідом, в яких один саліцилат координується з металом бідентатно, а

інший відіграє роль зовнішньосферного аніона. Проте з бідентатними, потенційно хелатними лігандами монодепротонований саліцилат-аніон, як правило, входить у внутрішню сферу. Описано різнолігандні комплекси багатьох 3d-металів з тіосемікарбазидом, в яких залишок саліцилової кислоти виступає в ролі виключно аніона [90, 91].

Аніон саліцилової кислоти досить часто проявляє і бідентатно-хелатний спосіб координації, наприклад, синтезовано різнолігандні комплекси купруму(II) з нікотинамідом [92] і цинку з 2,2-біпіридиллом [93], в яких ацидоліганд зв'язується з атомом металу двома атомами кисню карбоксильної групи.

Авторам [94, 95] вдалося виділити два біядерних комплекси у першому випадку мангану(I), в другому – мангану(IV), до складу яких входять чотири саліцилат-аніони, два з яких координуються бідентатно з одним атомом металу, а інші зв'язуються двома атомами кисню карбоксильної групи з різними центрами координації, таким чином виступаючи містковим лігандом.

Саліцилати можуть утворювати структуру типу «китайський ліхтарик». У роботі [96] описується добування такого комплексу купруму(II) в етиловому спирті, де молекули етанолу виступають в ролі співлігандів.

Широкий спектр складних варіантів координації проявляє двічі депротонований саліцилат-аніон. Він може зв'язуватись через фенольний і карбоксильний атоми оксигену, утворюючи з металом шестичленний цикл [97]. У роботі [98] описано комплекс купруму(II) з двічі депротонованим саліцилат-аніоном, в якому усі атоми оксигену беруть участь у координації, причому фенольний і карбоксильний - з одним атомом металу, а другий карбоксильний - з іншим. Цими ж авторами синтезовано комплекс саліцилату з купрумом(II), в якому фенольний атом оксигену одночасно зв'язується двома атомами купруму: з одним із них реалізується шестичленний цикл, що включає ще і карбоксильний оксиген, а інший карбоксильний оксиген зв'язується з третім атомом купруму [99].

У роботі [100] описано комплекс купруму з 2,2-біпіридиллом, де два саліцилат-аніони зв'язуються з двома комплексоутворювачами через фенольний

і карбоксильний атоми оксигену, причому фенольний виступає містковим. А при заміні 2,2-біпіридила на трифенілфосфін і карбоксильний, і фенольний атоми оксигену мають містковий характер [101].

Для 5-сульфосаліцилової кислоти та її аніонів характерне структурне різномаяття і цікава топологія. В останній час привертають все більше уваги 5-сульфосаліцилат-іони та їхні металічні комплекси, що проявляють протимікробну, протигрибкову і протизапальну активність. Так 5-сульфосаліцилова кислота містить три функціональні групи: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ і $-\text{OH}$. Автори [102] виокремлюють п'ять форм 5-сульфосаліцилової кислоти: 1) молекулярна, 2) монодепротонована по сульфогрупі, 3) монодепротонована по карбоксильній групі, 4) двічі депротонована з відщепленням по одному протону від сульфогрупи і карбоксильної групи, 5) тричі (повністю) депротонована. В результаті взаємодії з йонами металів для частково чи повністю депротонованих форм 5-сульфосаліцилової кислоти (тобто аніонів H_2SSal^- , HSSal^{2-} и SSal^{3-}) реалізуються різні способи координації 5-сульфосаліцилат-йонів, описані в літературі, які автори [103] узагальнили в 12 типів.

Для монодепротонованого по сульфогрупі залишку 5-сульфосаліцилової кислоти характерний в основному зовнішньосферний характер, який проявляється як у поєднанні з бідентатними хелатними лігандами [103, 104], так і для аквакомплексів багатьох 3d-металів [105-109].

Великий вплив на способи координації 5-сульфосаліцилат-аніона чинить природа металу. Наприклад, у роботі [110] синтезовано комплекс кобальту(II) з о-фенантроліном, в якому двічі депротонований залишок 5-сульфосаліцилової кислоти відіграє роль зовнішньосферного аніона, а при заміні кобальту(II) на купрум(II) входить у внутрішню сферу, зв'язуючись фенольним і карбоксильним атомами оксигену. При заміні о-фенантроліну на 2,2-біпіридил автори [111] одержали комплекс, в якому беруть участь у координації обидва карбоксильних і фенольний атом оксигену, який ще й відіграє місткову роль. 5-сульфосаліцилат-аніон зв'язується при цьому одночасно з трьома атомами купруму(II).

Ще однією важливою особливістю 5-сульфосаліцилової кислоти є утворення дуже міцних водневих зв'язків між атомом оксигену сульфогрупи і карбоксильним гідрогеном, внаслідок чого ця кислота може входити до складу комплексу у вигляді димеру [112].

1.3. Обґрунтування мети дослідження

Координаційні сполуки з гідразидами арилкарбонових кислот є цікавими об'єктами як з теоретичної, так само і з практичної точки зору. Теоретичний інтерес зумовлений наявністю в молекулах гідразидів кількох активних центрів, через що вони можуть зв'язуватися з металами багатьма способами. Практичний інтерес пов'язаний з їхньою потенційною біологічною активністю, оскільки самі вихідні гідразидаи вже використовуються для лікування низки різноманітних хвороб. Міцність та будова комплексів, що утворюються 3d-металами з арилгідразидами, значною мірою залежить від аніона солі, узятій для синтезу. Крім того, аніони можуть суттєво змінювати і біологічну активність комплексів, а також деякі їхні фізико-хімічні характеристики, зокрема, люмінесцентні властивості. Разом з тим у літературі наявні дані головним чином про арилгідразидні комплекси металів з неорганічними аніонами. Дані про комплекси з карбоксилатами досить нечисленні, носять розрізнений та вибірковий характер. Тому становить інтерес проведення систематичних досліджень взаємодії ряду арилгідразидів з низкою солей карбонових кислот та простежити вплив природи металу, арилгідразиду та аніону солі на склад, будову та властивості утворюваних координаційних сполук.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

2.1. Характеристика вихідних речовин та методів

В роботі використовували хлориди, нітрати, кобальту(II), ніколу(II), купрум(II) та цинку кваліфікації «ч.д.а.» і органічні реактиви кваліфікації «х.ч.». Розчинники очищали за загальноприйнятими методиками [113].

Синтезовані комплексні сполуки аналізували на вміст металу комплексометрично [114], нітрогену – за методом Дюма [115].

Солі 3d-металів з органічними і комплексними аніонами синтезували за реакціями обміну. Ідентифікували вихідні солі за вмістом металів, карбону, гідрогену і нітрогену, а також за ІЧ спектрами. Метали визначали комплексометрично [114], а вміст карбону, гідрогену і нітрогену – на С, Н, N-аналізаторі. Дані ІЧ спектроскопії наведено у відповідних розділах при обговорення результатів.

ІЧ спектри усіх комплексів знімали на приладі Perkin-Elmer SPECTRUM ВХ II FT-IR. Зразки готували у виді таблеток з KBr.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) усіх комплексів реєстрували на спектрофотометрі Perkin-Elmer "Lambda-9", стандарт в усіх випадках - MgO ($\beta_{\text{MgO}} = 100 \%$).

Термогравирами знімали на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey на повітрі, швидкість нагріву становила 10 град/хв.

Спектри люмінесценції реєстрували на Спектрофлуориметр "Fluorolog FL 3-22" з використанням безозонової ксенонової 450 Вт лампи і фотоелектропомножувача R928P (Hamamatsu, Японія) для УФ-видимої області. Спектри збудження і люмінесценції скориговувалися з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи і чутливості ФЕП. Інтегральну інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) вимірювали, виходячи з площі під контуром смуги. Квантовий вихід люмінесценції (Φ) зразків визначали відносним методом за формулою:

$$\Phi = \Phi_{st} \cdot \frac{(1 - R_{st})}{(1 - R_x)} \cdot \frac{I_x}{I_{st}}$$

де Φ_{st} і Φ - квантовий вихід люмінесцентного стандарту і досліджуваного зразка, відповідно; R_{st} , R_x , I_{st} , I_x - відбиття й інтегральна інтенсивність люмінесценції стандарту і досліджуваного зразка, відповідно [116]. Як стандарт використовували саліцилат натрію, для якого $\Phi_{st} = 60\%$ у широкому інтервалі довжин хвиль збудження (160-340 нм) [117]. Відбиття, виражене у відсотках, визначали згідно [118] за допомогою сканування монохроматора люмінесценції в діапазоні 288-292 нм, в той час як монохроматор збудження було встановлено на фіксоване значення $\lambda_{збуд} = 290$ нм. Як стандарт відбиття використовували MgO ($R_{st} = 0,97$). Невизначеність вимірювання квантової ефективності становить $\pm 10\%$.

Експериментальний матеріал PCA отримували на автоматичному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 ($\theta/2\theta$ -сканування). Розрахунки виконані програмою SHELXL-97 [119]

2.2. Визначення антимікробних властивостей досліджуваних сполук

Як тест-об'єкти використовували штами, рекомендовані для визначення антибактеріальної активності сполук: *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. Тест-штами отримані з музею культур мікроорганізмів Інституту епідеміології та інфекційних хвороб ім. Л. В. Громашевського АМН України.

Зберігання тест-штамів здійснювали на поверхні скошеного м'ясо-пептонного агару. Для постановки досліду проводили пересів тест-штамів на скошений МПА, інкубували протягом 18-24 год та використовували для приготування інокуляту. З цією метою отриману добову культуру змивали стерильним фізіологічним розчином. Щільність отриманої суспензії визначали

за стандартом каламутності МакФарланда 0,5 ОД та використовували для інокуляції поживного середовища.

Дослідження проводили в 96-лункових планшетах Sarstedt (Німеччина).

У боксі біологічної безпеки в кожен лунку стерильного планшета вносили по 1 мл середовища Гісса з глюкозою без індикатора Андреде, що містило досліджувані сполуки в концентраціях 25, 50 та 100 мкМ, і додавали по 50 мкл суспензії клітин відповідного тест-штаму. Планшет інкубували в термостаті при температурі 37 °С протягом 24 год. Як контроль використовували середовище Гісса, яке не містило досліджуваних сполук, інокульоване тест-культурою. Дію кожної концентрації досліджували в 3 повторах.

Наступного дня вимірювали оптичну густина культури на імунологічному спектрофотометрі «Quant» ВіоТек (США), при довжині хвилі 600 нм.

Біомасу клітин розраховували у відсотках від контролю росту.

2.3 Загальні принципи моделювання біоплівки

Біоплівки моделювали в рідкому поживному середовищі *Luria-Bertani* (LB) наступного складу: Для приготування 1 л рідкого середовища LB необхідно 30 г порошку розчинити в 1 л дистильованої води, який готували за наступною методикою, г/л: пептон – 15 г, дріжджовий екстракт – 10, NaCl – 5. Доводили до точного об'єму – 1 л в мірному циліндрі. Витримували в автоклаві при 1 атм – 121 °С протягом 20 хвилин.

Середовище використовували для вирощування культури *S. aureus* АТТС 25923. Моделювання біоплівки включало три основних етапи:

- 1) підготовку стандартної бактеріальної суспензії,
- 2) інокуляцію суспензією поверхні, яка служила основою для закріплення біоплівки (24-лункові полістиролові планшети Greiner bio-one Cellstar, Австрія);
- 3) інкубацію.

2.4. Визначення впливу сполук на формування біоплівки

Зберігання тест-штамів здійснювали на поверхні скошеного м'ясо-пептонного агару. Для постановки досліду проводили пересів тест-штамів на скошений МПА, інкубували протягом 18-24 год та використовували для приготування інокуляту. З цією метою отримані добові культури змивали стерильним фізіологічним розчином. Оптичну густину отриманих суспензій визначали за стандартом каламутності МакФарланда 0,5 ОД та використовували для інокуляції планшетів.

У боксі біологічної безпеки в кожен лунку стерильного планшету вносили по 1 мл середовища LB, що містило досліджувані сполуки в концентраціях 25, 50 та 100 мкМ, і додавали по 50 мкл суспензії клітин тест-штамів. Планшет інкубували в термостаті при температурі 37 °С протягом 24 год. Як контроль використовували середовище LB, яке не містило досліджуваних сполук, інокульоване тест-культурами.

Наступного дня відбирали планктонні культури та переносили до чистого планшету, залишаючи осад – біоплівку. Оптичну густину планктону вимірювали на імунологічному спектрофотометрі «Quant» BioTek (США), при довжині хвилі 600 нм. До біоплівки додавали 1 мл етанолу, залишали на 15 хвилин під УФ. Відбирали спирт і залишали сохнути планшети. Надалі забарвлювали біоплівку кристалічним фіолетовим, додаючи по 1 мл в кожен лунку і залишаючи на 10-15 хвилин. Після дотримання експозиції зливали барвник, промивали під проточною водою під нахилом планшету 45° і сушили фільтрувальним папером. Мікроскопію отриманих біоплівок здійснювали за допомогою світлового мікроскопа, фотографування проводили з використанням камери Web-cam led HD Trust Fulil 1080p.

На наступному етапі плівку лізували та вимірювали оптичну густину отриманого лізату.

Лізуючий розчин готували за наступною методикою. На 100 мл дистильованої води: 1 г – SDS, 0,492 г – NaOH. Лізуючий розчин готували перед початком експерименту, оскільки він повинен бути свіжим і теплим. Закінчивши приготування, вносили по 1 мл лізуючого розчину в усі лунки планшету і інкубували 40 хвилин при кімнатній температурі. Вимірювали оптичну густину біоплівки на імунологічному спектрофотометрі «Quant» BioTek (США), при довжині хвилі 580 нм.

3. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ МОНОКАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ГІДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

3.1. Координаційні сполуки валератів і бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з бензгідразидом [120]

Комплекси синтезували додаванням до водного розчину бензгідразиду твердого валерату або бензоату відповідного 3d-металу при співвідношеннях метал: ліганд = 1: 2 і 1: 3. Вихідні валерати та бензоати одержували, додаючи хлорид 3d-металу до попередньо синтезованого натрій валерату або бензоату.

З даних елементного аналізу (табл. 3.1.1) видно, що комплекси із співвідношенням метал-ліганд 1: 3 виділяються для бензоатів всіх трьох досліджених металів, 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.

Аналіз ІЧ спектрів бензгідразиду і добутих комплексів з валератами і бензоатами 3d-металів (рис. 3.1, табл. 3.1.2), проведений з урахуванням літературних даних [2, 4, 12, 20, 25, 57, 58, 62, 64, 73] показує, що зміни смуг поглинання в комплексах порівняно зі спектром вихідного ліганду набагато більшою мірою залежать від природи карбоксилат-аніона, ніж від природи металу-комплексоутворювача.

У спектрах всіх його комплексів з бензоатами 3d-металів значення смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ зсувається в бік менших частот на 10-18 cm^{-1} , що відповідає участі кисню в координації.

У спектрах всіх валератних комплексів відбувається підвищення частоти цієї смуги на 11-12 cm^{-1} . Немає підстав вважати, що заміна бензоат-аніону на валерат може призвести до принципової зміни характеру координації. Крім того, за всіма наявними літературними даними [2, 4, 12, 20, 25, 57, 58, 62, 64],

Таблиця 3.1.1

Дані елементного аналізу та термічна стійкість комплексів валератів та бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з бензгідразидом

№	Колір	Знайдено, %		Формула	Розраховано, %		Температура початку розкладу, °С
		М	N		М	N	
1	Рожевий	8,8	12,2	[Co(Bhz) ₃](Val) ₂	8,8	12,6	190 (ендоефект)
2	Бузковий	11,0	10,3	[Ni(Bhz) ₂](Val) ₂	11,1	10,5	230 (ендоефект)
3	Білий	12,0	10,8	[Zn(Bhz) ₂](Val) ₂	12,1	10,4	140 (плавлення)
4	Рожевий	8,0	11,5	[Co(Bhz) ₃](Benz) ₂	8,3	11,8	100 (ендоефект)
5	Бузковий	10,1	10,2	[Ni(Bhz) ₂](Benz) ₂	10,3	9,8	100 (ендоефект)
6	Фіолетовий	8,0	11,4	[Ni(Bhz) ₃](Benz) ₂	8,3	11,8	100 (ендоефект)
7	Білий	9,1	11,4	[Zn(Bhz) ₃](Benz) ₂	9,1	11,7	90 (ендоефект)

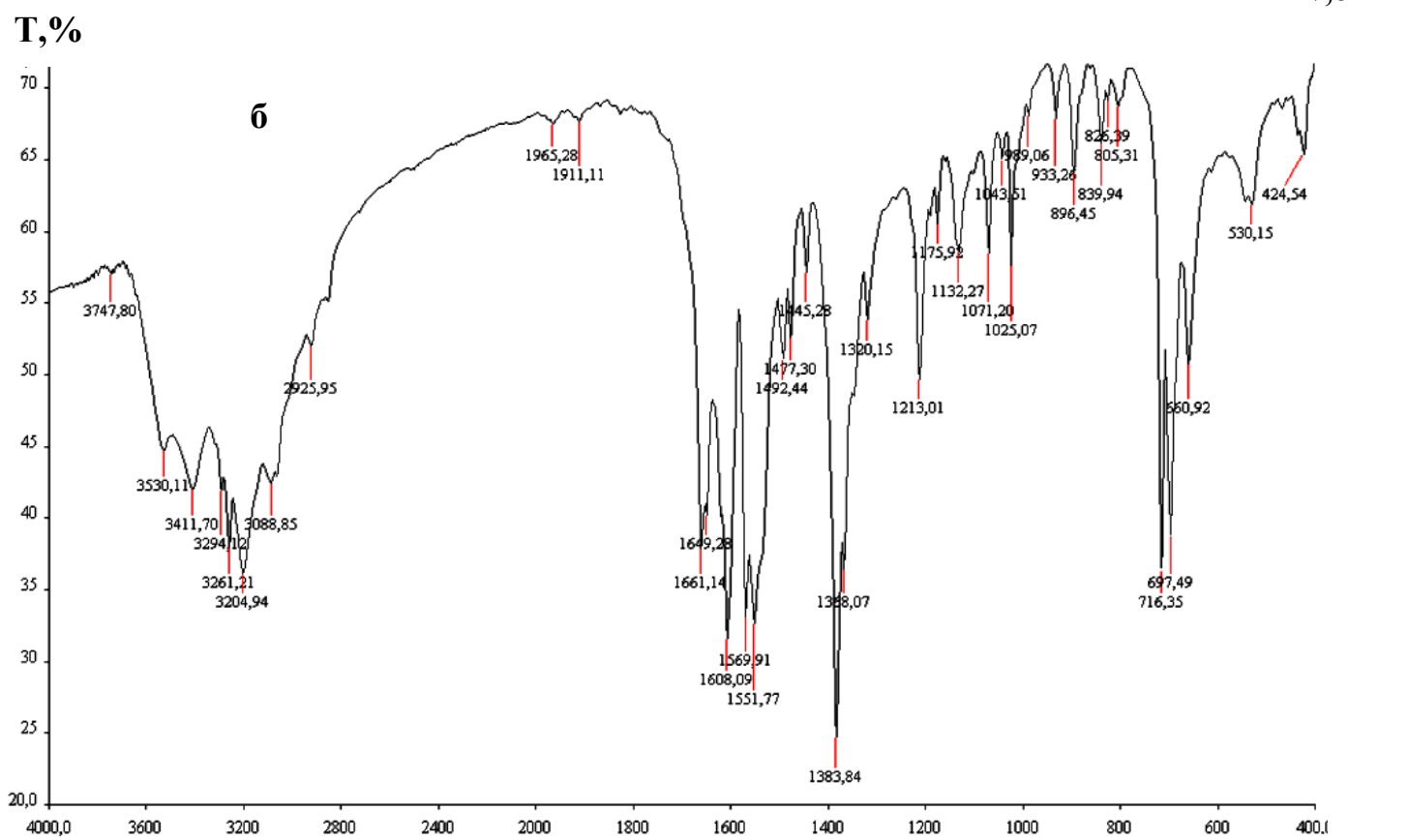
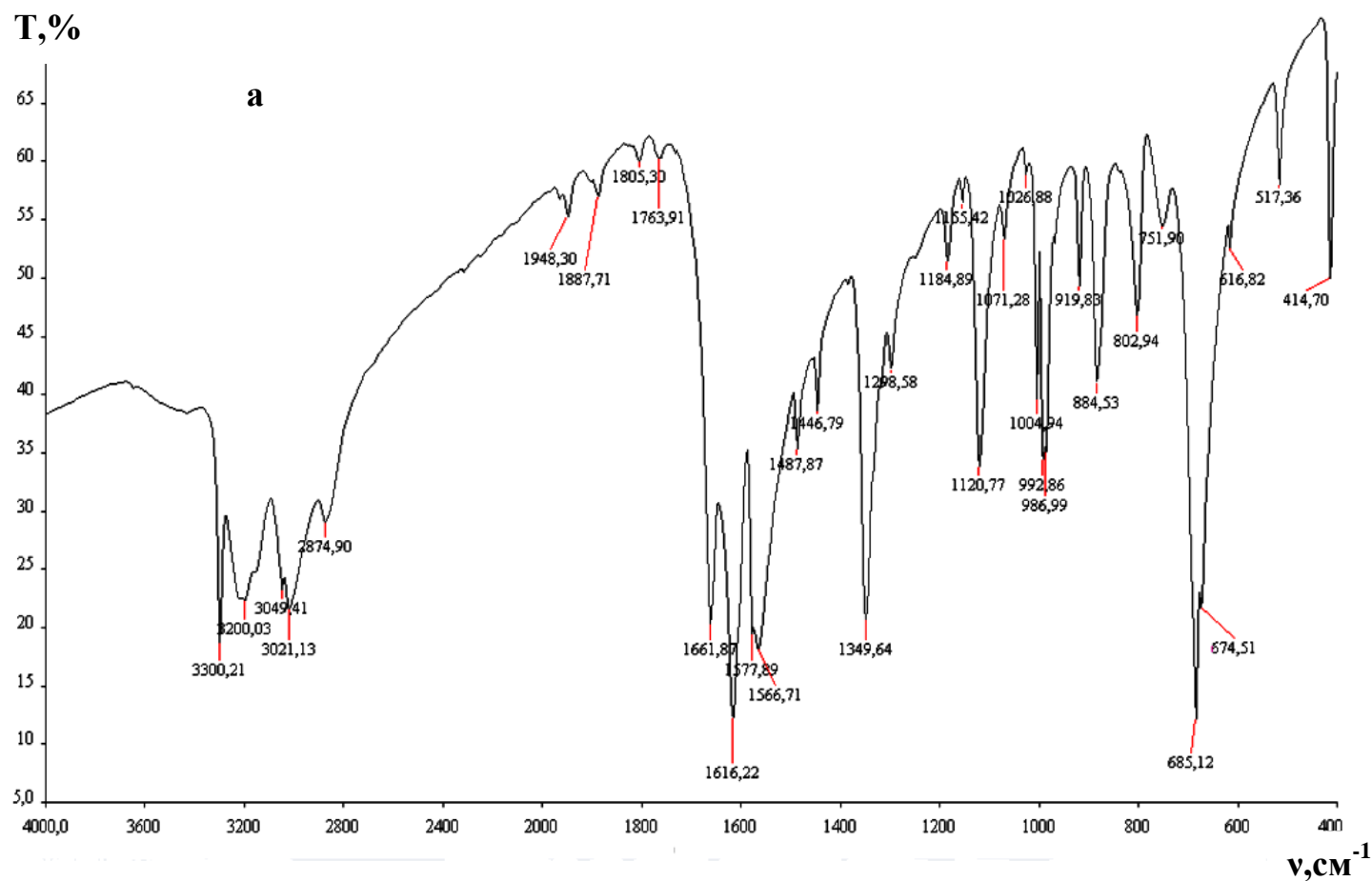


Рис. 3.1. ІЧ спектри: **а** – бензгідразиду, **б** – комплексу $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{Benz})_2$ ν, cm^{-1}

Таблиця 3.1.2

Параметри ІЧ-спектрів (см^{-1}) бензгідрозиду (Bhz), валератів та бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку та їхніх комплексів з бензгідрозидом

Сполуки	Частоти смуг поглинання бензгідрозиду, см^{-1}	Частоти смуг поглинання аніонів, см^{-1}			
		ν_{as} (COO^-)	ν_{s} (COO^-)	$\Delta\nu$ (COO^-)	$\Delta\Delta$ $\nu(\text{COO}^-)$
Bhz	3300, 3200, 3049, 3021, 2875 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 1662 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1616 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1578 _{пл.} , 1567 [$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця], 1350, 1299 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1185, 1155, 1121 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1071, 920, 885, 803 [$\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 752 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 685, 675, 617 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 517 [$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$]				
$\text{Co}(\text{Val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1568	1413	155	
$[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{Val})_2$ (1)	3414, 3254, 3198, 3059, 2961, 2869 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 1674 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1613 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1575 ^a , 1552 [$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця], 1345, 1316 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1184, 1131 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1072, 1042, 1025, 931, 904, 861, 836, 802 [$\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 765 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 699, 688 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 541 [$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$]	1575 ^a	1345	230	75

Ni(Val) ₂ ·2H ₂ O		1568	1417	151	
[Ni(Bhz) ₂](Val) ₂ (2)	3197, 3059, 3031, 2869 [ν(NH), ν(NH ₂)], 1673 [ν(C=O)], 1613 [δ(NH ₂)], 1575 ^a [ν(C-C) аром. кільця], 1347, 1294 [ω(NH ₂)], 1185, 1136 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1072, 1045, 1025, 932, 908, 853, 835, 826, 803 [ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 697, 689, 638 [δ(CNH) + δ(CCC)], 547 [δ(CCN) + (δ(NCO))]	1575 ^a	1408	167	16
Zn(Val) ₂ ·2H ₂ O		1575	1395	180	
[Zn(Bhz) ₂](Val) ₂ (3)	3436, 3175, 3060, 3030, 2954 [ν(NH), ν(NH ₂)], 1674 [ν(C=O)], 1616 [δ(NH ₂)], 1577, 1555 [ν(C-C) аром. кільця], 1347, 1337, 1315, 1293 [ω(NH ₂)], 1185, 1138 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1072, 1045, 1026, 931, 905, 862, 835, 806 [ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 698 [δ(CNH) + δ(CCC)], 534 [δ(CCN) + (δ(NCO))]	1577	1347	230	50
Co(Benz) ₂ ·2H ₂ O		1594	1497	97	

[Co(Bhz) ₃](Benz) ₂ (4)	3412, 3261, 3205, 3089, 2926 [ν(NH), ν(NH ₂)], 1649 [ν(C=O)], 1608 [δ(NH ₂)], 1570 ^a , 1552 [ν(C-C) аром. кільця], 1368, 1320 [ω(NH ₂)], 1176, 1132 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1071, 1044, 1025, 989, 896, 840, 827, 805 [ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 716 [ρ(CCH) + δ(CCH)], 697 [δ(CNH) + δ(CCC)], 561 [δ(CCN) + (δ(NCO))]	1570 ^a	1384	186	89
Ni(Benz) ₂ ·2H ₂ O		1596	1498	98	
[Ni(Bhz) ₂](Benz) ₂ (5)	3145, 3062 [ν(NH), ν(NH ₂)], 1646 [ν(C=O)], 1608 [δ(NH ₂)], 1598, 1550 ^a , 1490, 1446 [ν(C-C) аром. кільця], 1350, 1320 [ω(NH ₂)], 1185, 1129 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1071, 1039, 1023, 1002, 935, 896, 836, 802 [ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 714 [ρ(CCH) + δ(CCH)], 7 ⁵⁴ 88 [δ(CNH) + δ(CCC)], 522 [δ(CCN) + (δ(NCO))]	1550 ^a	1385	165	67
[Ni(Bhz) ₃](Benz) ₂ (6)	3231, 3113, 3061, 3023, 2995 [ν(NH), ν(NH ₂)], 1644 [ν(C=O)], 1609 [δ(NH ₂)], 1597, 1555 ^a , 1489, 1446 [ν(C-C) аром. кільця], 1350, 1318 [ω(NH ₂)], 1070, 1039, 1023, 925, 897, 883, 823 [ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 699,	1555 ^a	1383	172	74

Кінець таблиці 3.1.2

	687 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 524 [$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$]				
$\text{Zn}(\text{Benz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1599	1417	182	
$[\text{Zn}(\text{Bhz})_3](\text{Benz})_2$ (7)	3401, 3265, 3178, 3064 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 1652 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1610 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1572 ^a , 1492 [$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця], 1321 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1176, 1134 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1071, 1044, 1025, 989, 933, 896, 841, 827, 806 [$\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 717 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 697, 670 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 533 [$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$]	1572 ^a	1385	187	5

Примітка. а) До смуги поглинання вносять вклад і бензгідразид, і карбоксилат-аніон.

Тут і далі нумерація комплексів відповідає таблиці 3.1.1

включаючи дані РСА, атом оксигену бензгідрозиду завжди бере участь в координації до металу, причому найчастіше це супроводжується утворенням хелатного циклу [3, 18, 19, 26]. Виходячи з викладеного, можна припустити, що для таблеток з КВг частота смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ була знижена у спектрі самого вихідного бензгідрозиду, що є наслідком наявності внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Тому слід порівнювати частоту $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ІЧ спектрах синтезованих комплексів з частотою $\nu(\text{C}=\text{O})$ ліганду в таких умовах, де ймовірність прояву внутрішньомолекулярних водневих зв'язків є мінімальною. Найбільшою мірою цьому відповідає газоподібний стан. За даними [122], в ІЧ спектрі газоподібного бензгідрозиду смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляється близько 1700 см^{-1} , розрахована авторами [4] величина становить 1706 см^{-1} . Отже, при комплексоутворенні і валератів, і бензоатів 3d-металів з бензгідрозидом смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ зсувається до нижчих частот, що відповідає залученню оксигену до утворення зв'язку. 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. Менші зсуви у спектрах валератних комплексів спостерігаються і для смуг деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2)$, частота яких також знижується. Смуги ж валентних коливань $\nu(\text{NH})$ зсуваються по-різному, що можна пояснити утворенням зв'язків метал - нітроген, яке відбувається одночасно з руйнуванням водневих зв'язків $\text{NH} \dots \text{O}$, що наявні у вільного ліганда, а також утворенням нових водневих зв'язків $\text{NH} \dots \text{O}$ у координаційних сполуках.

Смуги близько 1570 см^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язків С-С ароматичного кільця бензгідрозиду. В результаті комплексоутворення ці смуги змінюються несуттєво, за винятком комплексів нікол(II) бензоату як складу 1: 2, так і складу 1: 3.

Отже, для всіх синтезованих комплексів слід припустити бідентатну координацію бензгідрозиду через оксиген і гідрозиний нітроген з утворенням 5-членного хелатного циклу

Із врахуванням даних РСА та ІЧ спектроскопії було показано [57, 58, 62, 64], що для визначення характеру зв'язування карбоксилат-аніонів можна використовувати величину зміни різниці частот $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ і $\nu_s(\text{COO}^-)$ у змішано-лігандних комплексах порівняно з вихідними карбоксилатами. Великі значення $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ характерні для монодентатно координованих карбоксилат-аніонів, менші - для бідентатних або зовнішньосферних. Для комплексів із семікарбазидом (гідразид карбамінової кислоти) [123] при монодентатній координації валерат- і бензоат-аніонів $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ перевищує 100 cm^{-1} . Для комплексів 1-7 максимальне значення $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ дорівнює 89 cm^{-1} , що дозволяє припускати зовнішньосферний характер карбоксилат-аніонів для всіх зазначених сполук.

З термогравіграм комплексів 1-7 (табл. 3.1.1) видно, що лише для комплексу цинк валерату з бензгідразидом (сполука 3) присутній ендоефект без втрати маси, що, очевидно, відповідає плавленню. Всі інші синтезовані комплекси розкладаються без плавлення. У всіх випадках першим ефектом є ендотермічний. З валератних сполук комплекс кобальту (сполука 1) дещо поступається за термічною стійкістю комплексам ніколу та цинку (сполуки 2 і 3). Для бензоатних сполук і температури початку розкладання, так і температури інших ефектів є досить близькі незалежно від металу-комплексоутворювача, причому температури розкладання бензоатних комплексів у всіх випадках нижчі, ніж для валератних комплексів тих самих металів.

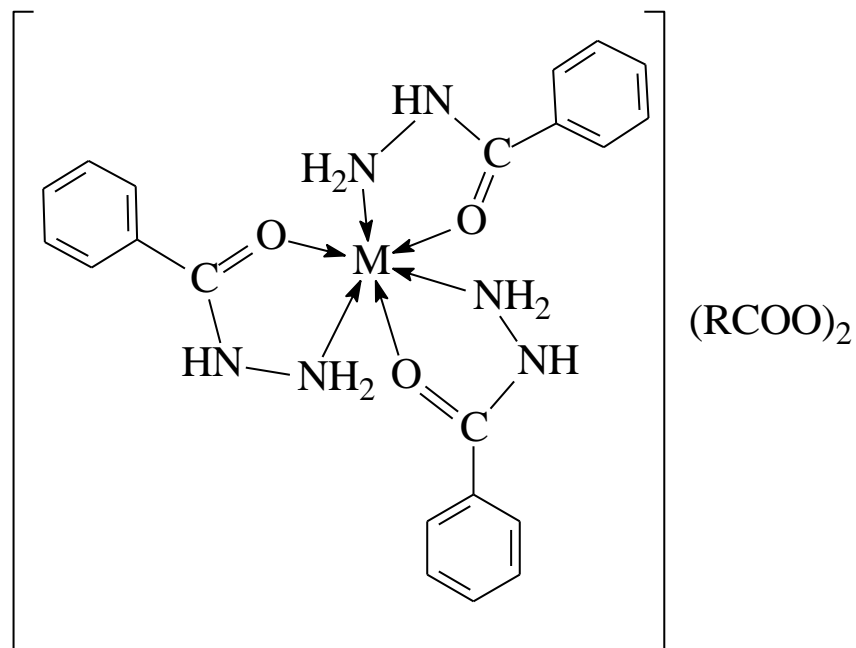
Положення смуг у спектрах дифузного відбиття синтезованих речовин (табл. 3.1.3) відповідає октаедричній будові комплексів складу 1: 3 (сполуки 1, 4, 6) і тетраедричній будові комплексів складу 1: 2 (сполуки 2, 5) [124, 125].

Таблиця 3.1.3

**Параметри спектрів дифузного відбиття комплексів валератів та бензоатів
кобальту(II) та ніколу(II) з бензгідразидом**

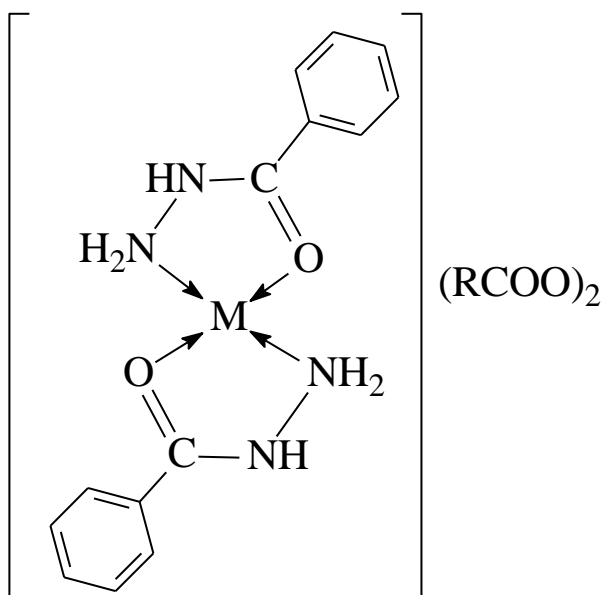
Комплекс	ν, cm^{-1}	Віднесення
[Co(Bhz) ₃](Val) ₂ (1)	20250	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	8400	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Bhz) ₂](Val) ₂ (2)	17050	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$
	10550	${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$
	4350	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$
[Co(Bhz) ₃](Benz) ₂ (4)	19650	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	6000	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Bhz) ₂](Benz) ₂ (5)	17000	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$
	10400	${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$
	4550	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$
[Ni(Bhz) ₃](Benz) ₂ (6)	18400	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	10800	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$

Проведені дослідження дозволяють приписати сполукам валератів і бензоатів 3d-металів з бензгідразидом такі структури:



R = C₄H₉-, M = Co (1),

R = C₆H₅-, M = Co (4), Ni (6), Zn (7).



R = C₄H₉-, M = Ni (2), Zn (3),

R = C₆H₅-, M = Ni (5).

3.2. Координаційні сполуки валератів і бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з фенілацетгідразидом [126, 127]

Синтез комплексів валератів та бензоатів кобальту(II), ніколу(II) та цинку з фенілацетгідразидом (8-13). До розчину 3 г фенілацетгідразиду (0,02 моль) в 60 мл води порціями при перемішуванні і підігріві додавали розчин 0,0067 моль валерату або бензоату металу в 15 мл метанолу. Для комплексу **9** розчин залишали для самовільного випаровування розчинника до утворення осаду, для **8**, **10-13** відразу після розчинення вихідної солі випадав осад. Його відфільтровували, промивали невеликою кількістю води і сушили на повітрі до сталої маси.

Вихідні валерати та бензоати добували взаємодією хлориду 3d-металу з валератом або бензоатом натрію.

З даних хімічного аналізу (табл. 3.2.1) видно, що незалежно від співвідношення узятих реагентів у всіх випадках реалізуються комплекси складу 1: 3. Порівняння з аналогічними комплексами валератів та бензоатів тих самих металів показує, що при переході від бензгідразиду до фенілацетгідразиду посилюється тенденція до укрупнення внутрішньої сфери: для бензгідразиду, крім співвідношення 1: 3, яке для фенілацетгідразиду є єдиним, були виділені також і три комплексу складу 1: 2 [120].

Будову сполуки **11** було визначено методом рентгеноструктурного аналізу [126], відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.1.

Встановлено, що кристали побудовані з комплексних катіонів $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]^{2+}$, аніонів $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ і молекул кристалізаційної води (рис. 3.2, довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.2, геометричні параметри водневих зв'язків – у табл. А.3). Атом Ni координований по вершинах октаедра трьома атомами кисню і трьома атомами нітрогену трьох бідентатно-хелатних фенілацетгідразидних лігандів з утворенням п'ятичленного циклу. Всі атоми гідрогену груп NH_2 і NH молекул фенілацетгідразиду і атоми гідрогену молекул води беруть участь в утворенні розгалуженої сітки водневих зв'язків, які

Таблиця 3.2.1

Дані елементного і термічного аналізу для комплексів 3d-металів з фенілацетгїдрозидом 8-13

№	Колір	Знайдено, %		Формула	Розраховано, %		Температура початку розкладу, °С
		М	N		М	N	
8	рожевий	8,4	11,4	[Co(Phz) ₃](Val) ₂	8,3	11,8	210 (екзоефект)
9	рожевий	8,3	10,8	[Co(Phz) ₃](Benz) ₂	7,9	11,2	220 (ендоефект)
10	сірий	8,4	11,7	[Ni(Phz) ₃](Val) ₂	8,3	11,8	190 (ендоефект)
11	блакитний	7,3	10,5	[Ni(Phz) ₃](Benz) ₂ ·4H ₂ O	7,2	10,2	210 (ендоефект)
12	кремовий	8,9	11,4	[Zn(Phz) ₃](Val) ₂	9,1	11,7	180 (ендоефект)
13	жовтуватий	9,0	10,8	[Zn(Phz) ₃](Benz) ₂	8,6	11,1	190 (ендоефект)

об'єднують структурні одиниці кристала. Висновки про характер координації лігандів і координаційних полієдрів інших сполук **8-10, 13, 13** були зроблені на основі спектральних даних. Подібність ІЧ-спектрів всіх синтезованих комплексів дозволяє стверджувати, що у всіх добутих сполуках фенілацетгідразид виступає як бідентатний ліганд з координацією через атоми кисню і гідразинового нітрогену з утворенням п'ятичленного хелатного циклу.

З даних термогравіметричного дослідження (табл. 3.2.1) видно, що термічна стійкість і для валератних, і для бензоатних сполук знижується у ряді комплексоутворювачів: $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Для всіх вивчених металів бензоатні сполуки виявляються більш термостабільними, ніж валератні. Дуже висока температура розкладання бензоатного комплексу ніколу(II), незважаючи на присутність в його складі кристалізаційної води, може бути пояснена тим, що, як показано методом РСА, всі атоми водню об'єднані розгалуженою сіткою водневих зв'язків.

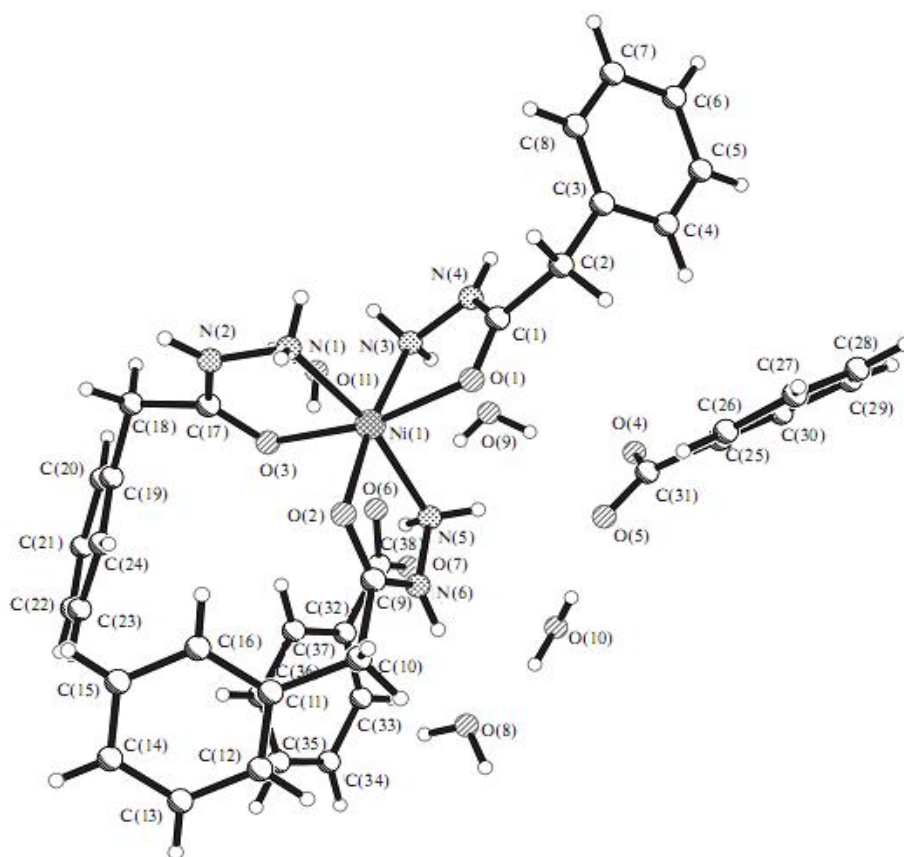


Рис. 3.2. – Структура комплексу $[\text{Ni}(\text{Phz})_3](\text{Benz})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Аналіз ІЧ-спектрів фенілацетгідразиду і одержаних комплексів з валератами і бензоатами 3d-металів (табл. 3.2.2), проведений з урахуванням літературних даних [122-129], показує, що для смуги валентних коливань групи $C=O$ (амід I) відбувається підвищення частоти. Учасі атома кисню в координації зазвичай відповідає зсуву в бік нижчих частот [8, 12, 13, 20, 21, 25, 32]. Спостережувана в нашому випадку поведінка $\nu(C=O)$ пояснюється тим, що частота цієї смуги була знижена в спектрі самого вихідного фенілацетгідразиду, що є наслідком наявності внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних водневих зв'язків. Йенсен ще у 1956 році підтвердив наявність водневих зв'язків у фенілацетгідразиді не лише у твердому стані, але і в концентрованих розчинах в хлороформі [128].

Згідно Йенсену, очікувана частота смуги $\nu(C=O)$ повинна бути близько 1710 см^{-1} . Отже, якщо порівнювати $\nu(C=O)$ без водневих зв'язків, то вона при комплексоутворенні зсувається до нижчих частот. Таким чином, можна стверджувати, що утворення водневих зв'язків у вихідному фенілацетгідразиді знижує частоту поглинання валентних коливань групи $C=O$ істотніше порівняно з тим, наскільки вона знижується в результаті комплексоутворення. Водневі зв'язки позначаються і на поведінці валентних коливань $\nu(NH)$, $\nu(NH_2)$ і $\omega(NH_2)$. У всіх спектрах комплексів для валентних коливань $\nu(NH)$ зникає дублет і відбувається підвищення частоти порівняно з лігандом. Лише для комплексів цинку **12**, **13** і комплексу бензоату кобальту **9** $\nu(NH)$ потрапляє в інтервал в середині смуг дублету. Для $\omega(NH_2)$ також дублет, що спостерігається в спектрі ліганду, в спектрах комплексів стає одиночною смугою. Смуги $\nu(C-C)$ ароматичного кільця при комплексоутворенні змінюються незначним чином. Триplet в області $1130-1210\text{ см}^{-1}$, що відповідає коливанням різних зв'язків за участю атомів нітрогену, у спектрах всіх комплексів, крім **12**, стає дублетом.

Раніше при зіставленні результатів досліджень методами РСА і ІЧ-спектроскопії [57,58, 64] нами було показано, що величиною різниці частот $\nu_{as}(COO^-)$ і $\nu_s(COO^-)$ можна успішно користуватися для визначення характеру

Таблиця 3.2.2

Параметри ІЧ-спектрів (см^{-1}) фенілацетгідрозиду (Phz), валератів та бензоатів 3d-металів та їхніх комплексів з фенілацетгідрозидом 8-13

Сполука	Частота смуг поглинання фенілацетгідрозиду, см^{-1}	Частота смуг поглинання аніонів, см^{-1}			
		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Phz	3294, 3200 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 3030 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (CH_2)], 2917 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ (CH_2)], 1644 [$\nu(\text{C=O})$], 1529 [$\nu(\text{C-C})$ аром. кільця], 1455 [$\delta(\text{CH}_2)$], 1352, 1265 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1205, 1156, 1137 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1074, 1007 [$\nu_{\text{пульс.}}$ кільця + $\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 773 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 705, 623 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$]				
[Co(Phz) ₃](Val) ₂ (8)	3323 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 3031 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ (CH_2)], 2957 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ (CH_2)], 1656 [$\nu(\text{C=O})$], 1602 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1538 [$\nu(\text{C-C})$ аром. кільця], 1455 [$\delta(\text{CH}_2)$], 1365 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1205, 1144 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1076, 1055, 1032 [$\nu_{\text{пульс.}}$ кільця + $\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 765 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 650, 622 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 532 [$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$]	1585	1409	176	21

Продовження таблиці 3.2.2.

1	2	3	4	5	6
$[\text{Co}(\text{Phz})_3](\text{Benz})_2$ (9)	3271 $[\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)]$, 3035 $[\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)]$, 1662 $[\nu(\text{C=O})]$, 1613 $[\delta(\text{NH}_2)]$ 1529 $[\nu(\text{C-C})_{\text{аром. кільця}}]$, 1455 $[\delta(\text{CH}_2)]$, 1362 $[\omega(\text{NH}_2)]$, 1187, 1158 $[\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})]$, 1070, 1051, 1018 $[\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)]$, 723 $[\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})]$, 657, 646 $[\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})]$, 527 $[\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))]$	1542	1399	143	46
$[\text{Ni}(\text{Phz})_3](\text{Val})_2$ (10)	3320 $[\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)]$, 3031 $[\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)]$, 2929 $[\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)]$, 1656 $[\nu(\text{C=O})]$, , 1543 $[\nu(\text{C-C})_{\text{аром. кільця}}]$, 1455 $[\delta(\text{CH}_2)]$, 1357 $[\omega(\text{NH}_2)]$, 1206, 1151 $[\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})]$, 1057, 1031 $[\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)]$, 775 $[\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})]$, 668 $[\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})]$, 531 $[\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))]$	1595	1385	210	59
$[\text{Ni}(\text{Phz})_3](\text{Benz})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)	3311 $[\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)]$, 3034 $[\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)]$, 2888 $[\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)]$, 1672 $[\nu(\text{C=O})]$, 1613 $[\delta(\text{NH}_2)]$, 1541 $[\nu(\text{C-C})_{\text{аром. кільця}}]$, 1455 $[\delta(\text{CH}_2)]$, 1358 $[\omega(\text{NH}_2)]$, 1199, 1141 $[\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) +$ $\delta(\text{CCH})]$, 1054, 1024, 1004 $[\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)]$, 773 $[\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})]$, 631 $[\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})]$, 532 $[\delta(\text{CCN}) +$ $(\delta(\text{NCO}))]$	1541	1397	144	46

Кінець таблиці 3.2.2.

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
[Zn(Phz) ₃](Val) ₂ (12)	3255 [ν(NH), ν(NH ₂)], 3031[ν _{as} (C-H) (CH ₂)], 2928 [ν _s (C-H) (CH ₂)], 1657 [ν(C=O)], 1541 [ν(C-C) аром. кільця], 1455 [δ(CH ₂)], 1356 [ω(NH ₂)], 1204, 1158, 1150 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1057, 1031 [ν _{пульс.} кільця + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 775 [ρ(CCH) + δ(CCH)], 665 [δ(CNH) + δ(CCC)], 537 [δ(CCN) + (δ(NCO))]	1594	1384	210	30
[Zn(Phz) ₃](Benz) ₂ (13)	3257 [ν(NH), ν(NH ₂)], 3033[ν _{as} (C-H) (CH ₂)], 1664 [ν(C=O)], 1614 [δ(NH ₂)], 1542 [ν(C-C) аром. кільця], 1455 [δ(CH ₂)], 1364 [ω(NH ₂)], 1191, 1158 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1070, 1057, 1019 [ν _{пульс.} кільця + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 774 [ρ(CCH) + δ(CCH)], 668 [δ(CNH) + δ(CCC)], 668 [δ(CCN) + (δ(NCO))]	1542	1395	147	-35

Примітка. Тут і далі нумерація комплексів відповідає таблиці 3.2.1.

зв'язування карбоксилат-аніонів в змішанолігандних комплексах. Величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ являє собою різницю $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ між змішанолігандним комплексом і вихідним карбоксилатом металу. Для монодентатних карбоксилат-аніонів спостерігаються великі величини $\Delta\nu(\text{COO}^-)$, для бідентатних і зовнішньосферних - значно менші.

З усіх добутих нами комплексів максимальне значення $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ відповідає сполуці **10** і становить 59 cm^{-1} , а для комплексу **13** величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ взагалі є негативна.

Для порівняння - в нікотинамідному комплексі нікелю(II) з внутрішньосферним монодентатним бензоат-аніоном значення $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ становить 106 cm^{-1} [57]. Таким чином, у всіх синтезованих комплексах карбоксилат-аніони перебувають у зовнішній сфері.

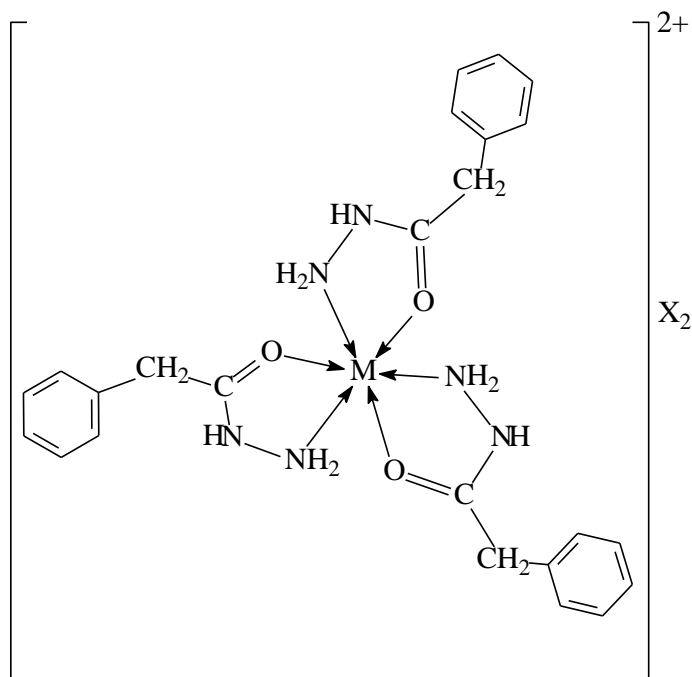
Наявність води у складі комплексу **11** підтверджується тим, що смуги валентних коливань $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$ і $\nu(\text{C-H})$ метиленової групи, які в спектрі ліганду є досить інтенсивними і добре розділеними, у спектрі комплексу перекриваються з широкою дифузною смугою $\nu(\text{OH})$ ($\sim 3400\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$), внаслідок чого проявляються як слабкі на тлі цієї смуги.

Положення смуг у спектрах дифузного відбиття комплексів кобальту(II) і ніколу(II) (сполуки **8- 11**, табл. 3.2.3) відповідає їх октаедричній будові [124].

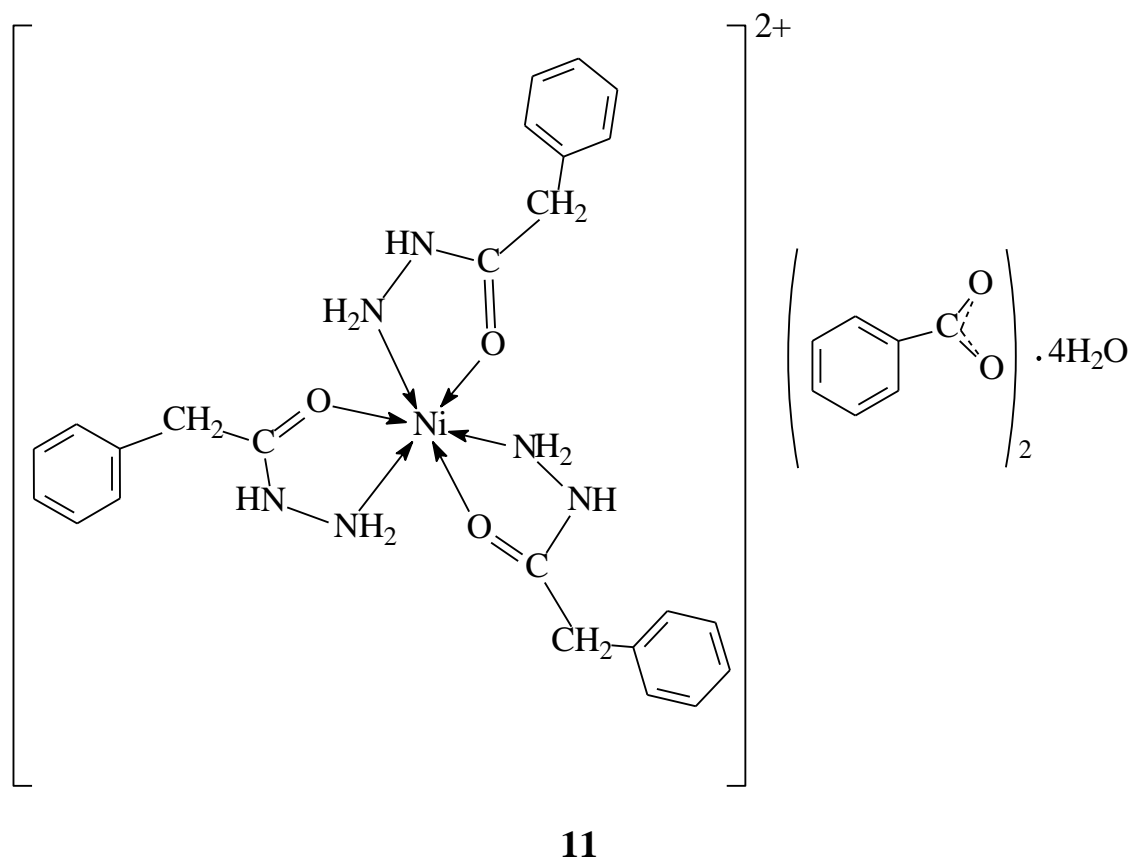
Параметри спектрів дифузного відбиття комплексів 8- 11

Сполука	ν , cm^{-1}	Віднесення
[Co(Phz) ₃](Val) ₂ (8)	19600	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	6000	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Co(Phz) ₃](Benz) ₂ (9)	20600	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	17700	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$
	6000	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Phz) ₃](Val) ₂ (10)	17500	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
	13100	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	11700	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
[Ni(Phz) ₃](Benz) ₂ ·4H ₂ O (11)	17100	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

На підставі проведеного дослідження комплексам можна приписати таку будову:



M = Co, X = C₄H₉⁻ (7), C₆H₅⁻ (9); M = Ni, X = C₄H₉⁻ (10); M = Zn, C₄H₉⁻ (12),
C₆H₅⁻ (13).



3.3. Координаційні сполуки валератів і бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з ізонікотингідрозидом [130]

Комплекси валератів і бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з ізонікотингідрозидом синтезували дією на водний розчин ліганда сухого валерату або бензоату відповідного 3d-металу при співвідношенні метал: ліганд 1: 2.

З даних хімічного аналізу (табл. 3.3.1) випливає, що для бензоатів ніколу(II) і кобальту(II), а також для цинк валерату реалізуються сполуки складу М-ліганд 1: 1, для нікол(II) валерату і цинк бензоату - 1: 2, для кобальт(II) валерату - 1: 3. Отже, у випадку валератів кобальту(II) і ніколу(II) координується більше число молекул гідрозиду, ніж для бензоатів, а для цинку - навпаки. До складу всіх валератних комплексів 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.

Таблиця 3.3.1

Дані елементного аналізу комплексів валератів та бензоатів 3d-металів з ізонікотингідрозидом

№	Комплекс	Колір	Знайдено, %		Розраховано, %		Температура початку розкладу, °С
			М	N	М	N	
14	[Co(Inh) ₃](Val) ₂ ·3H ₂ O	Рожевий	7,7	17,7	8,1	17,4	130 (ендоефект)
15	[Ni(Inh) ₂](Val) ₂ ·2H ₂ O	Бузковий	9,9	14,8	10,3	14,7	110 (ендоефект)
16	[Zn(Inh)(H ₂ O) ₂](Val) ₂	Білий	15,2	9,1	14,8	9,5	150 (ендоефект)
17	[Co(Inh)(Benz) ₂ (H ₂ O) ₂]	Рожевий	12,4	8,7	12,4	8,9	150 (ендоефект)
18	[Ni(Inh)(Benz) ₂]	Бузковий	13,1	9,5	13,5	9,6	170 (ендоефект)
19	[Zn(Inh) ₂](Benz) ₂	Білий	11,6	14,2	11,2	14,5	140 (ендоефект)

З термогравіграм добутих сполук (табл. 3.3.1) видно, що найменші температури початку розкладання спостерігаються для комплексів $[\text{Ni}(\text{Inh})_2](\text{Val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Co}(\text{Inh})_3](\text{Val})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що може служити підтвердженням зовнішньосферного характеру води, що міститься в їхньому складі. Для всіх досліджених сполук першими на термогравіграмах є ендоефекти, а інші ефекти ендотермічні для безводних комплексів і екзотермічні для сполук, що містять воду. Останні стадії термолізу в усіх випадках є екзотермічними ефектами з максимумами при 450-600°C, що, очевидно, відповідає горінню продуктів деструкції, які утворилися на попередніх стадіях. Порівняння термічної стійкості валератних і бензоатних сполук показує, що для всіх вивчених комплексоутворювачів більш стабільними виявляються комплекси із співвідношенням метал-гідрозид 1: 1 - $[\text{Ni}(\text{Inh})\text{Benz}_2]$, $[\text{Zn}(\text{Inh})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Val}_2$, $[\text{Co}(\text{Inh})\text{Benz}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Аналіз ІЧ спектрів гідрозиду ізонікотинової кислоти і одержаних комплексів з валератами і бензоатами 3d-металів (табл. 3.3.2), проведений з урахуванням літературних даних [35, 38, 131], показує, що у спектрах синтезованих сполук порівняно зі спектром вихідного гідрозиду ізонікотинової кислоти відбувається зниження частоти смуги валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$. При цьому для валератних комплексів зниження більш істотне, ніж для бензоатних. Смуги поглинання, до яких вносять внесок валентні коливання $\nu(\text{CN})$, підвищують свою частоту. Валентні коливання $\nu(\text{NH})$ проявляються при нижчих частотах, а деформаційні коливання $\delta(\text{NH}_2)$ не виявляються у вигляді окремих смуг, як це було у спектрі ліганда. Така зміна смуг поглинання, очевидно, свідчить на користь бідентатної координації гідрозиду ізонікотинової кислоти через кисень і нітроген гідрозидної групи. Гетероциклічний атом нітрогену не бере участі у зв'язуванні з металами, про що свідчить поведінка смуг поглинання піридинового кільця. Смуги $\nu_{\text{кільця}}$ в області близько 1600 cm^{-1} або практично не зсуваються, або знижуються, тоді як при координації через нітроген гетероциклу вони мають підвищуватися, як, наприклад, для нікотинамідних комплексів ряду валератів і бензоатів 3d-металів

Таблиця 3.3.2

Параметри ІЧ спектрів (см⁻¹) гідразиду ізонікотинової кислоти (Inh) та його комплексів з валератами і бензоатами кобальту(II), ніколу(II) і цинку

Сполука	Смути поглинання гідразиду ізонікотинової кислоти і води	Смути поглинання аніонів			
		$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta \nu(\text{COO}^-)$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Inh	3306, 3112, 3052, 3013, 2866 ($\nu(\text{NH})$), 1668 с. ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1636 ($\delta(\text{NH}_2)$), 1604 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1557 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1493 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1413 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1335, 1222 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + (\delta(\text{CCH}))$), 1200 пл., 1142 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1062, 996, 888, 846 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 747 ($\rho(\text{CCH}) + (\delta(\text{CCH}))$), 676, 661 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 504 ($\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$)				

1	2	3	4	5	6
[Co(Inh) ₃](Val) ₂ · 3H ₂ O (14)	3248 (ν(OH)), 1640 (ν(C=O)), 1601* (ν _{кільця}), 1551 (ν _{кільця} + ν(CC)), 1480 пл. (ν _{кільця}), 1425 (ν(CC) + ν(CN)), 1231 (ν(CN) + δ(NH ₂) + (δ(CCH))), 1125 (ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)), 1061, 1010, 910, 837 (ν _{пульс. кільця}) + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)), 775 (ρ(CCH) + (δ(CCH))), 690, 650 (δ(CNH) + δ(CCC)), 480 (δ(CCN) + (δ(NCO)))	1601*	1385	216	61
[Ni(Inh) ₂]Val ₂ · 2H ₂ O (15)	3421(ν(OH)), 3124, 2940, 2870 (ν(NH)), 1655 (ν(C=O)), 1609 ^a (ν _{кільця}), 1547 (ν _{кільця} + ν(CC)), 1425 (ν(CC) + ν(CN)), 1366, 1219 (ν(CN) + δ(NH ₂) + (δ(CCH))), 1146 (ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)), 1060, 1018, 906, 852 (ν _{пульс. кільця}) + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)), 760 (ρ(CCH) + (δ(CCH))), 702 (δ(CNH) + δ(CCC)), 552 (δ(CCN) + (δ(NCO)))	1609 ^a	1416	193	42
[Zn(Inh) (H ₂ O) ₂]Val ₂ (16)	3472 (ν(OH)), 3232, 3128, 2966, 2870 (ν(NH)), 1655 (ν(C=O)), 1605 ^a (ν _{кільця}), 1543 (ν _{кільця} + ν(CC)), 1450 (ν _{кільця}), 1480 (ν(CC) + ν(CN)), 1360, 1211 (ν(CN) + δ(NH ₂) + (δ(CCH))), 1126 (ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)), 1060, 1040, 1022, 906, 852 (ν _{пульс. кільця}) + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)), 764 (ρ(CCH) + (δ(CCH))), 698 (δ(CNH) + δ(CCC)), 544 (δ(CCN) + (δ(NCO)))	1605 ^a	1375	230	50

[Co(Inh)Benz ₂ (H ₂ O) ₂] (17)	3416 ($\nu(\text{OH})$), 3231, 3064, 2884 ($\nu(\text{NH})$), 1664 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1595 ^a ($\nu_{\text{кільця}}$), 1543 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1460 пл. ($\nu_{\text{кільця}}$), 1435 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1356 сл., 1227 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + (\delta(\text{CCH}))$), 1203, 1126 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1070, 1039, 1020, 903, 857, 846 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 748 ($\rho(\text{CCH}) + (\delta(\text{CCH}))$), 718, 690 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 545 ($\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$)	1595 ^a	1407	188	91
[Ni(Inh)Benz ₂] (18)	3115, 3063 ($\nu(\text{NH})$), 1657 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1598 ^a ($\nu_{\text{кільця}}$), 1549 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1504 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1425 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1374 ^a , 1265, 1245, 1223 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + (\delta(\text{CCH}))$), 1174, 1149 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1068, 1022, 996, 904, 854, 846, ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 760 ($\rho(\text{CCH}) + (\delta(\text{CCH}))$), 721, 706, 698 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 546, 480 ($\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$)	1598 ^a	1374	224	126
[Zn(Inh) ₂]Benz ₂ (19)	3232, 3150, 3080, 3040 ($\nu(\text{NH})$), 1666 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1597 ^a ($\nu_{\text{кільця}}$), 1547 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1490 пл. ($\nu_{\text{кільця}}$), 1480 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1340 сл., 1220 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + (\delta(\text{CCH}))$), 1150 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1060, 1040, 1022, 930, 860 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 750 ($\rho(\text{CCH}) + (\delta(\text{CCH}))$), 687 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 540 ($\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$)	1597 ^a	1408	189	7

Примітка. а) У смугу поглинання вносять вклад і гідрозид ізонікотинової кислоти, і карбоксилат-аніон.

Тут і далі нумерація комплексів відповідає таблиці 3.3.1

[57, 58, 62, 64, 73]. Смути пульсаційних коливань гетерокільця близько 1000 cm^{-1} залишаються майже незмінними.

В ІЧ спектрах комплексів бензоатів кобальту(II) і ніколу(II) величини $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ перевищують 90 cm^{-1} , що дозволяє припускати у цих сполуках монодентатну координацію бензоат-аніону. Для комплексів валератів усіх вивчених металів ці величини не перевищують 61 cm^{-1} , а для комплексу цинк бензоату становить лише 7 cm^{-1} , що, очевидно, свідчить на користь зовнішньосферного характеру всіх валерат-аніонів і бензоат-аніону в комплексі цинку.

Присутність води у складі комплексів підтверджується наявністю в ІЧ спектрах широких смуг $\nu(\text{OH})$. Оскільки молекули H_2O беруть участь у складній системі водневих зв'язків, ці смуги неможливо використовувати для ідентифікації внутрішньо- або зовнішньосферного характеру води.

Віднесення смуг у спектрах дифузного відбиття наведено у табл. 3.3.3.

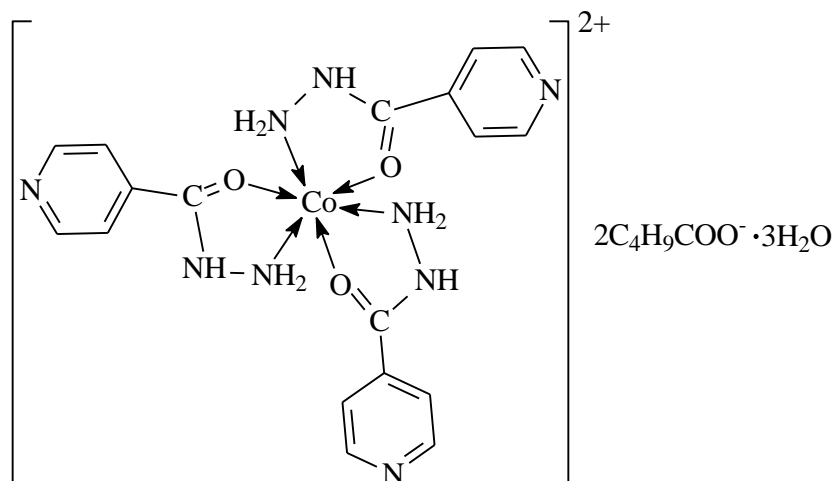
Таблиця 3.3.3

Параметри спектрів дифузного відбиття комплексів валератів та бензоатів кобальту(II) та ніколу(II) з ізонікотингідрозидом

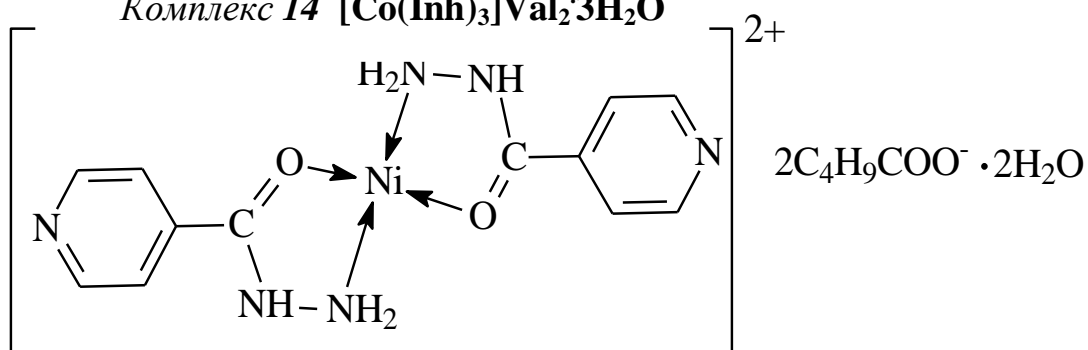
Комплекс	ν, cm^{-1}	Віднесення
[Co(Inh) ₃](Val) ₂ ·3H ₂ O (14)	20350	${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$
	6000	${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Inh) ₂](Val) ₂ ·2H ₂ O (15)	18100	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(\text{P})$
	11200	${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$
	4150	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$
[Co(Inh)(Benz) ₂](H ₂ O) ₂ (17)	19950	${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$
	8800	${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Inh)(Benz) ₂] (18)	18300	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(\text{P})$
	10550	${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$
	4100	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$

Положення смуг в спектрах дифузного відбиття синтезованих сполук відповідає октаедричній будові комплексів кобальту(II) і тетраедричній – комплексів ніколу(II) [124, 125].

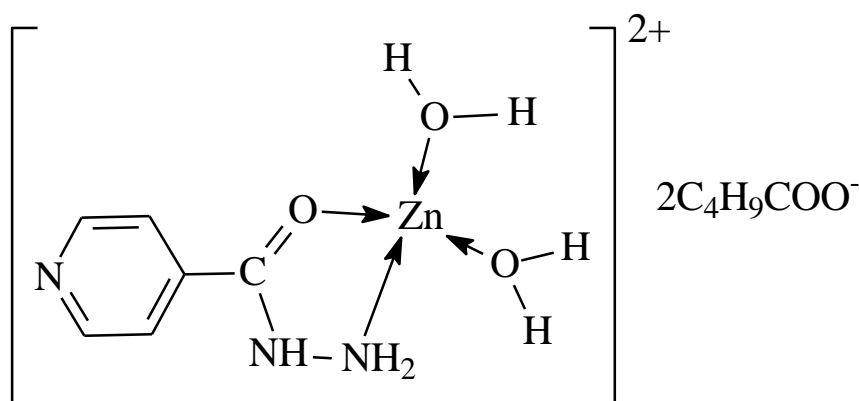
Проведені дослідження дозволяють приписати координаційним сполукам валератів та бензоатів з ізонікотингідрозидом таку будову:



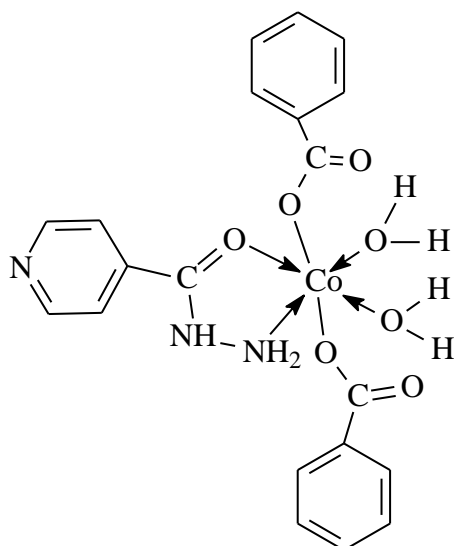
Комплекс 14 $[\text{Co}(\text{Inh})_3]\text{Val}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



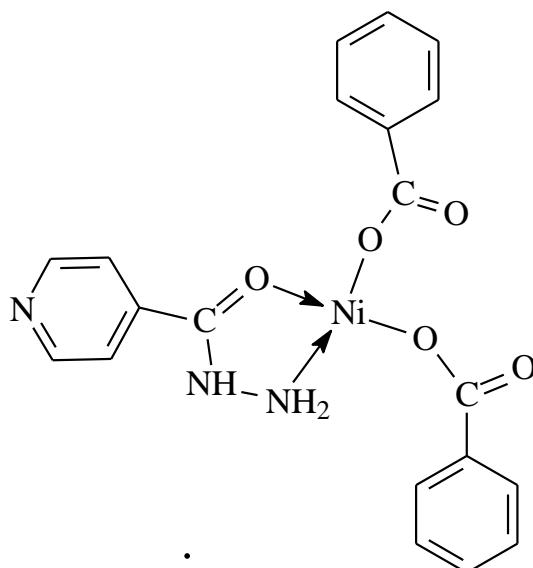
Комплекс 15 $[\text{Ni}(\text{Inh})_2]\text{Val}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



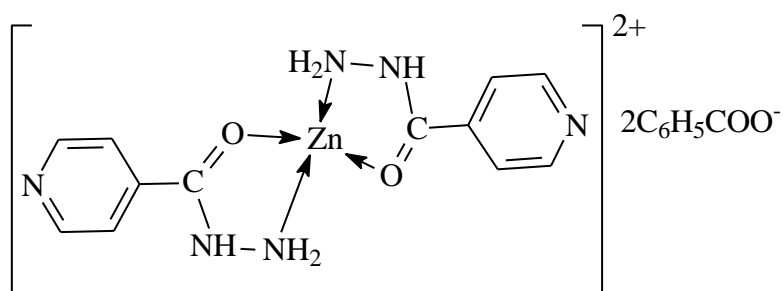
Комплекс 16 $[\text{Zn}(\text{Inh})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Val}_2$



Комплекс 17 $[\text{Co}(\text{Inh})\text{Benz}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



Комплекс 18 $[\text{Ni}(\text{Inh})\text{Benz}_2]$



Комплекс 19 $[\text{Zn}(\text{Inh})_2]\text{Benz}_2$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Представлено методики синтезу та вперше синтезовані комплекси валератів та бензоатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з бензгідразидом, фенілацетгідразидом, та ізонікотингідразидом (всього 19 нових сполук).
2. Склад комплексів, що реалізується, не залежить від співвідношення узятих реагентів, а визначається природою металу-комплексоутворювача, гідразиду та карбоксилат-аніона.
3. Методом рентгеноструктурного аналізу визначена структура сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{Benz}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
4. Встановлено, лише у випадку з ізонікотингідразидом бензоат-аніон входить у внутрішню сферу, решта комплексів містять комплексні катіони за участю металу і гідразиду та зовнішньосферні карбоксилат-аніони.
5. Всі гідразиди є бідентатними та координуються з металами через оксиген та гідразиновий нітроген з утворенням 5-членного хелатного циклу.
6. Вода лише у ізонікотингідразидних комплексах кобальту(II) і цинку входить до координаційної сфери, для решти сполук вона є кристалізаційною.
7. Переважним координаційним числом у гідразидних комплексів є 6 з октаедричною будовою, КЧ 4 проявляється здебільшого у комплексах ніколу(II) та цинку.
8. У більшості випадків при утворенні координаційних сполук відбувається руйнування водневих зв'язків у вихідних гідразидах та утворення нових водневих зв'язків за участю гідразидів, карбоксилат-аніонів, а при наявності води у складі комплексів також за її участю.

4. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ДИКАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ГІДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

4.1. Координаційні сполуки малонатів 3d-металів з бензгідразидом та фенілацетгідразидом [132 – 134]

Комплекси з бензгідразидом синтезували додаванням до водного розчину ліганда твердого малонату відповідного 3d-металу при співвідношенні метал: ліганд = 1: 2 або 1: 3.

Синтез комплексів малонатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку з фенілацетгідразидом. 4,5 г фенілацетгідразиду (0,03 моль) розчиняли у 50 мл метанолу, додавали 0,01 моль сухого подрібненого малонату відповідного металу і перемішували до повного розчинення. Суміш залишали на тиждень для самовільного випаровування розчинника. Осад відокремлювали, промивали сумішшю води з метанолом (1: 1) і сушили на повітрі до сталої маси.

З результатів хімічного аналізу (табл. 4.1.1) випливає, що співвідношення метал : гідразид становить 1: 3 в усіх випадках, за винятком бензгідразидного комплексу кобальту(II) та фенілацетгідразидного комплексу купруму(II), де це співвідношення дорівнює 1:1. Проте РСА показав, що в комплексі купруму(II) при формальному співвідношенні 1: 1 один атом купруму(II) координований з двома молекулами фенілацетгідразиду, а другий - з двома малонат-іонами, утворюючи бісхелатний йон, тоді як у випадку комплексу кобальт(II) малонату з бензгідразидом атом металу координований одночасно і бензгідразидом, і малонат-аніоном.

Будову сполуки **20** визначено методом РСА, відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.4. Встановлено, що кристали побудовані з комплексних молекул $[\text{Co}(\text{Bhz})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$ і молекул кристалізаційної води (рис. 4.1, довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.5, геометричні параметри водневих зв'язків – у табл. А.6).

**Дані елементного аналізу для комплексів 3d-металів з
бензгідразидом та фенілацетгідразидом 20-26**

№	Колір	Знайдено, %		Формула	Розраховано, %	
		М	N		М	N
20	рожевий	17,2	7,6	[Co(Bhz)(Mal)(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	16,8	8,0
21	блакитний	10,0	14,6	[Ni(Bhz) ₃](Mal)	10,4	14,8
22	білий	10,9	14,3	[Zn(Bhz) ₃](Mal)	11,3	14,6
23	рожевий	9,8	13,5	[Co(Phz) ₃](Mal)	9,7	13,8
24	блакитний	9,6	13,4	[Ni(Phz) ₃](Mal)	9,7	13,8
25	білий	11,0	13,8	[Zn(Phz) ₃](Mal)	10,5	13,6
26	синій	17,8	7,5	[Cu(Phz) ₂][Cu(Mal) ₂] ₂ ·4,5H ₂ O	18,0	7,9

Атом кобальту знаходиться у центрі викривленого октаедра, що складається з двох атомів кисню малонатного ліганда, атомів нітрогену та кисню бензгідразиду та двох молекул води у цис-позиції одна до одної. Малонатний ліганд утворює шестичленний, а бензгідразид - п'ятичленний хелатні цикли. Молекули об'єднані великим числом водневих зв'язків.

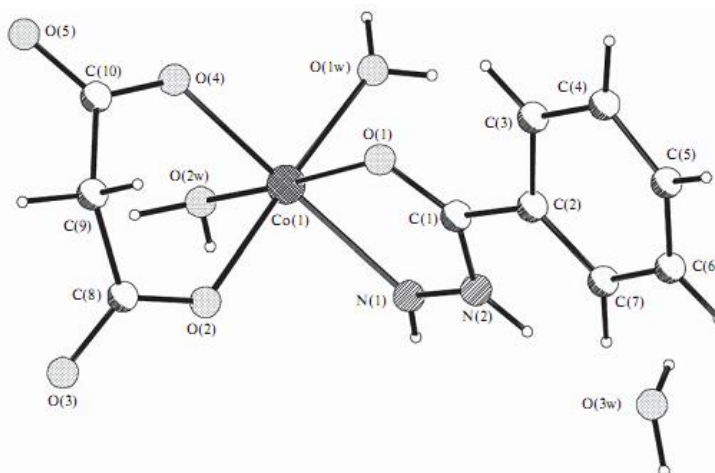
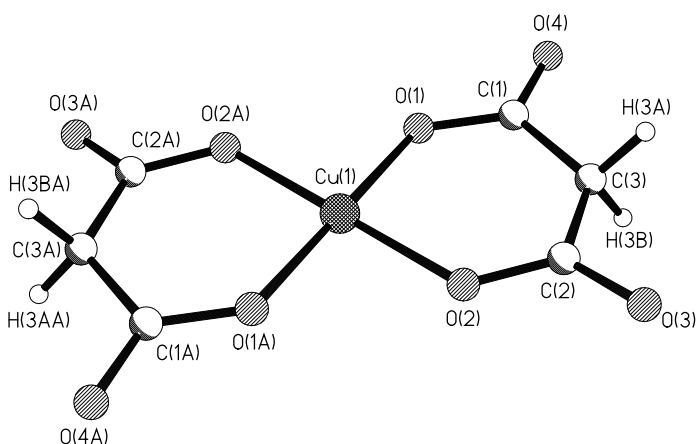


Рис. 4.1. – Конфігурація комплексної молекули [Co(Bhz)(Mal)(H₂O)₂]₂H₂O

За даними РСА (відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.7), структурними одиницями сполуки **26** є комплексні катіони $[\text{Cu}(1) (\text{Phz})_2]^{2+}$ (рис. 4.2), комплексні аніони $[\text{Cu}(2)(\text{Mal})_2]^{2-}$ (рис. 4.3, довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.8, геометричні параметри водневих зв'язків – у табл. А.9.) та кристалізаційні молекули



води.

Рис. 4.2. – Будова комплексного аніона $[\text{Cu}(1)(\text{Mal})_2]^{2-}$

Обидва центросиметричні комплексні йони мають викривлену квадратну координацію: атом $\text{Cu}(1)$ катіона – чотирма атомами оксигену 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 оксигену і двома атомами нітрогену двох бідентатно-хелатних молекул фенілацетілгідразиду ($\text{Cu}(2) - \text{O}(5)$ $1.958(4)$, $\text{Cu}(2) - \text{N}(1)$ $1.983(5) \text{ \AA}$, хелатний кут $\text{O}(5)\text{Cu}(2)\text{N}(1)$ $83,8(2)^\circ$). При координації з атомами купруму йонів 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).

Висновки про характер координації лігандів і координаційних поліедрів інших сполук **21-25** були зроблені на основі спектральних даних.

Аналіз ІЧ спектрів бензгідразиду та синтезованих комплексів з малонатами 3d-металів (табл. 4.1.2), проведений з урахуванням літературних даних для бензгідразиду [2, 135] та малонату [81-85, 136-142], показав таке.

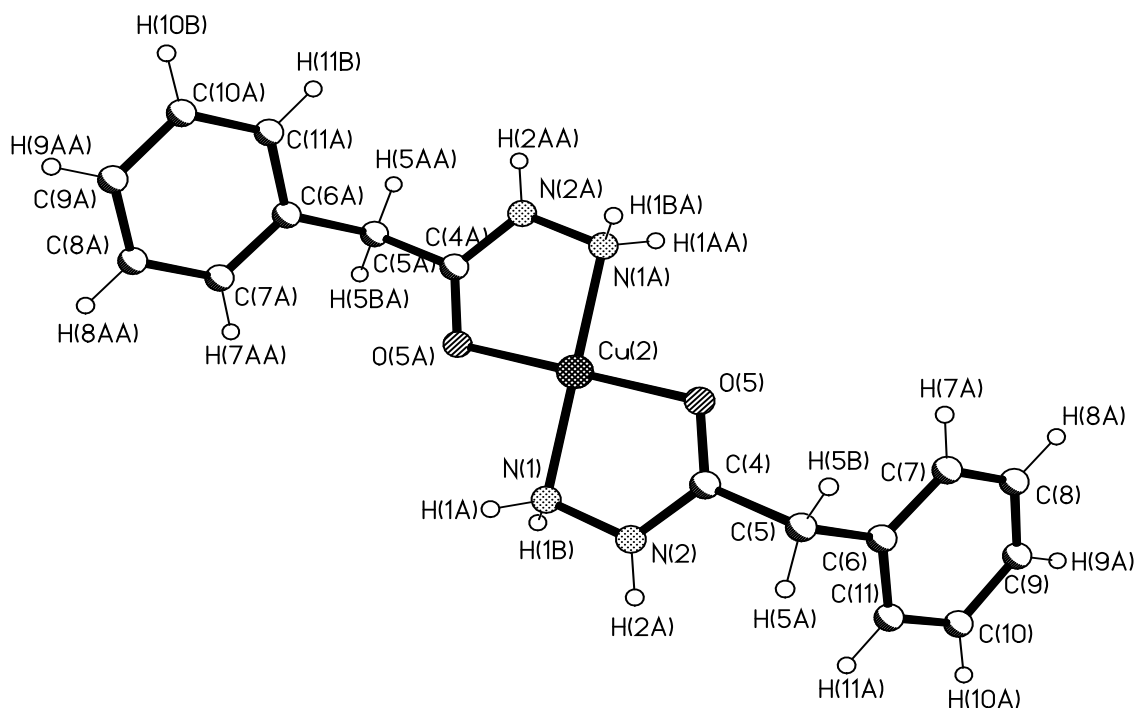


Рис. 4.3. – Будова комплексного катіона $[\text{Cu}(2)(\text{Phz})_2]^{2+}$.

Частота смуги валентних коливань групи $\text{C}=\text{O}$ (амід I) при 1662 см^{-1} у спектрі бензгідрозиду знижується, що підтверджує участь кисню в координації. Дещо знижується і частота деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2)$, що, очевидно, пов'язано із залученням до зв'язування атома нітрогену групи NH_2 . Поглинання смуги валентних коливань зв'язків $\text{C}-\text{C}$ ароматичного кільця бензгідрозиду близько 1570 см^{-1} в результаті комплексоутворення змінюються незначно. Таким чином, бензгідрозид у всіх випадках координований бідентатно через карбонільний кисень та нітроген аміногрупи з утворенням п'ятичленного хелатного циклу. На користь цього припущення свідчить і високочастотний зсув смуг в області $1200\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ з внеском валентних коливань зв'язків $\text{C}-\text{N}$ і $\text{N}-\text{N}$. Смуги валентних коливань NH і NH_2 також піддаються істотним змінам, проте коректне їх використання для інтерпретації характеру зв'язку не уявляється можливим через численні водневі зв'язки як у вихідному ліганді, так і в синтезованих комплексах. З цієї ж причини неможливо за

Таблиця 4.1.2

Параметри ІЧ-спектрів (см⁻¹) малонатів 3d-металів та їхніх комплексів з бензгідрозидом 20-22

Сполука	Частота смуг поглинання бензгідрозиду, см ⁻¹	Частота смуг поглинання аніонів, см ⁻¹			
		$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Co(Mal)·2H ₂ O		1567	1374	193	
[Co(Bhz)(Mal)(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O (20)	3562, 3449 [$\nu(\text{OH})$], 3296, 3172 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 1655 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1607 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1570 ^a [$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця], 1350, 1267 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1187, 1158, 1133 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1074, 1039, 1024, 971, 941, 893 [$\nu_{\text{пульс.}}$ кільця + $\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 785 [$\rho(\text{H}_2\text{O})$], 696 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 573, 540 [$\omega(\text{H}_2\text{O})$]	1570 ^a	1361	209	16
Ni(Mal)·2H ₂ O		1567	1380	187	
[Ni(Bhz) ₃](Mal) (21)	3457, 3204 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 1656 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1611 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1570 ^a , 1492, 1449 [$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця], 1351, 1286, 1234 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1211, 1178, 1131 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1075, 1039, 1024, 973, 948, 898 [$\nu_{\text{пульс.}}$ кільця + $\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 793 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 706, 691, 644 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 579 [$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$]	1570 ^a	1351	219	32

Кінець таблиці 4.1.2

1	2	3	4	5	6
Zn(Mal)·2H ₂ O		1566	1378	188	
[Zn(Bhz) ₃](Mal) (22)	3436, 3271, 3016 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 1655 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1609 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1568 ^a , 1541, 1492, 1447 [$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця], 1347, 1333 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1199, 1185, 1116 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1076, 1041, 1024, 931, 893, 803 [$\nu_{\text{пульс.}}$ кільця + $\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 716 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 691 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$], 534 [$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$]	1568 ^a	1347	221	33

Примітка. а) До смуги поглинання вносять внесок і бензгідразид, і карбоксилат-аніон.

Тут і далі нумерація комплексів відповідає таблиці 4.1.1

даними ІЧ-спектроскопії інтерпретувати внутрішньосферний або зовнішньосферний характер зв'язаної води. Для синтезованих нами комплексів величини $\Delta\nu$ (COO^-) відносно невеликі. Отже, симетрія малонат-аніона при переході від вихідних дикарбоксилатів металів до їхніх комплексів з бензгідрозидом та фенілацетгідрозидом змінюється незначно, що дозволяє зробити висновок про зовнішньосферний характер малонат-іонів у синтезованих комплексах. Для малонатного комплексу кобальту(II) з бензгідрозидом величина $\Delta\nu$ (COO^-) виявляється вдвічі меншою, ніж для відповідних комплексів ніколу(II) і цинку (II) (16 проти 32-33 cm^{-1}), оскільки для кобальту(II) він є бідентатним внутрішньосферним, як показав метод РСА. Для малонатного аніону, зв'язаного бідентатно у внутрішній сфері у комплексі з тіосемікарбазидом, дослідженого також методом РСА, величина $\Delta\nu$ (COO^-) становила 17 cm^{-1} [143]. З цього можна припускати, що для малонат-аніону в комплексах $\Delta\nu$ (COO^-) близько 16-17 cm^{-1} відповідає бідентатній координації, а близько 32-33 cm^{-1} - зовнішньосферному характеру. Порівняння ІЧ спектрів фенілацетгідрозиду та синтезованих комплексів з малонатами 3d-металів (табл. 4.1.3), показує, що частота поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ збільшується. Як зазначалося раніше (3.2.1), при відсутності ВЗ поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ має виявлятися близько 1710 cm^{-1} . Таким чином, можна стверджувати, що в результаті комплексоутворення частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ знижується, але, очевидно, величина зсуву, викликаного комплексоутворенням, поступається за величиною її зниження, зумовленому ВЗ. Підвищення $\nu(\text{C}=\text{O})$ в результаті комплексоутворення становить 13-15 cm^{-1} для комплексів **23-25** складу 1: 3 і 25 cm^{-1} для **26**. Ще однією відмінністю у спектрі останнього є відсутність смуг $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{NH}_2)$ і $\nu(\text{C}-\text{C})$ ароматичного кільця, які в спектрах комплексів **23-25** спостерігаються відповідно практично при однакових частотах. Смути $\delta(\text{CH}_2)$ у спектрах комплексів **23-25** складу 1: 3 майже збігаються з відповідною смугою в спектрі органічної молекули Phz, а для комплексу купруму **26** частота цієї смуги знижується. В ІЧ спектрах усіх чотирьох синтезованих нами комплексів для валентних коливань $\nu(\text{NH})$ зникає дублет, що відповідає участі нітрогену в координації та руйнуванню ВЗ. Зменшується число смуг і біля 1100-1200 cm^{-1} , де

Таблиця 4.1.3

Віднесення смуг поглинання (cm^{-1}) в ІЧ-спектрах фенілацетгїдрїду та його комплексів з малонатами 3d-металів

Віднесення	[Co(Phz) ₃]Mal (23)	[Ni(Phz) ₃]Mal (24)	[Zn(Phz) ₃]Mal (25)	[Cu(Phz) ₂][Cu(Mal) ₂]·4.5H ₂ O (26)
$\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)$	3221	3214	3224	3205
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)$	3062, 3031	3062, 3030	3062, 3031	-
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)$	-	-	2951	2896
$\nu(\text{C=O})$	1659	1657	1659	1669
$\delta(\text{NH}_2)$	1607	1609	1610	-
$\nu(\text{C-C})$ аром. кільця	1545	1543	1542	-
$\delta(\text{CH}_2)$	1454	1454	1454	1433
$\omega(\text{NH}_2)$	1358	1360, 1277	1354, 1277	1369, 1275
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$	1195, 1165	1196, 1171	1190, 1162	1195, 1163
$\nu_{\text{пульс.кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$	1060, 1032	1062, 1033	1064, 1033	1063, 1033
$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$	-	-	780	784
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$	696	696	696	702
$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$	539	542	547	530

також проявляються коливання зв'язків з участю нітрогену, при цьому положення смуг майже однакове для всіх комплексів **23-26**. Для дублета в області $1000-1100\text{ см}^{-1}$, в який також вносять внесок зв'язки за участю нітрогену, зменшення різниці частот між двома смугами приблизно однакове для всіх комплексів **23-26**. Для мідного комплексу **26** частота $\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$ трохи вища, а $\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$ трохи нижча, ніж для **23-25**. Таким чином, зміни смуг в ІЧ-спектрах узгоджуються з даними РСА для **26** про участь кисню та нітрогену в утворенні хелатного циклу в комплексних катіонах.

Для сполук **23-25** складу 1: 3 величини $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$ (табл. 4.1.4) порівняно невеликі, що відповідає зовнішньосферному характеру малонат-іонів, а для **26** ця величина негативна, оскільки вже в вихідному малонаті купруму(II) присутній ідентичний комплексний аніон.

Таблиця 4.1.4

Смуги поглинання (см^{-1}) карбоксилат-іонів в ІЧ-спектрах малонатів 3d-металів та їхніх комплексів з фенілацетгїдрозидом

Сполука	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$
$\text{Co}(\text{Mal})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1567	1374	193	
$[\text{Co}(\text{Phz})_3]\text{Mal}$	1594	1358	236	43
$\text{Ni}(\text{Mal})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1567	1380	187	
$[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{Mal}$	1595	1360	235	48
$\text{Zn}(\text{Mal})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1566	1378	188	
$[\text{Zn}(\text{Phz})_3]\text{Mal}$	1596	1354	242	54
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Mal})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1592	1366	226	
$[\text{Cu}(\text{Phz})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	1584	1369	215	-11

Дані спектроскопії дифузного відбиття (табл. 4.1.5) для комплексів кобальту(II), **23** і ніколу(II), **24** узгоджуються з їхньою октаедричною будовою.

Широка смуга з максимумом при 15400 см^{-1} в спектрі **26** характерна для квадратних комплексів купруму(II) [124, 125].

Таблиця 4.1.5.

**Параметри спектрів дифузного відбиття комплексів з малонатами
3d-металів**

Сполука	$\nu, \text{см}^{-1}$	Віднесення
[Co(Bhz)(Mal)(H ₂ O) ₂] (20)	20200	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	9300	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Bhz) ₃](Mal) (21)	17150	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
	10700	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
[Co(Phz) ₃] (23)	19850	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	8750	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Phz) ₃] (24)	16300	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	9600	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
[Cu(Phz) ₂][Cu(Mal) ₂] (26)	15400 шир.	-

За даними термогравіметричного аналізу, для всіх синтезованих сполук з бензгідразидом, крім комплексу **21**, термічний розклад починається ендоефектами з початком при 80 (**20**), 90 (**22**) °С. Для комплексу **21** термоліз починається екзоелектом з початком при 100°С. Очевидно, для комплексів кобальту(II) перші ендоефекти відповідають втраті зв'язаної води. У малонатному комплексі (**20**) на першій стадії термолізу втрата маси (5,1%) точно відповідає розрахунковому вмісту однієї молекули води (кристалізаційної), а на другій стадії втрата маси (10,1%) добре узгоджується зі змістом внутрішньосферної води.

Термогравіграми (табл. 4.1.6) трьох координаційних сполук з фенілацетгідразидом **23-25** складу 1: 3 досить схожі: спочатку спостерігається

Дані термогравіметрії для комплексів бензгідразиду та фенілацетгїдразиду з малонатами 3d-металів

Сполука	Ендоефекти		Екзоефекти		Загальна втрата маси, %
	t, °C	Δm, %	t, °C	Δm, %	
[Co(Bhz)(Mal)(H ₂ O) ₂]H ₂ O (20)	80-130(90)	5,1	170-260(240)	20,8	82,5
	130-170(160)	10,1	400-500(480)	24,3	
			500-560(530)	8,6	
[Ni(Bhz) ₃](Mal) (21)	170-250(220)	9,2	100-170(140)	8,2	73,8
			250-310(270)	11,3	
			320-460(440)	41,0	
[Zn(Bhz) ₃](Mal) (22)	90-110(100)	7,2	410-570(520)	33,5	85,0
	210-250(230)	23,2			
	280-320(310)	12,9			
[Co(Phz) ₃]Mal (23)	120-140(130)	4,4	190-260(240)	22,2	78,8
			400-570(540)	42,8	

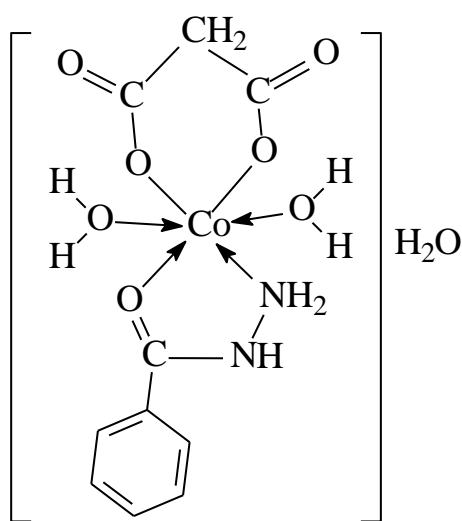
Кінець таблиці 4.1.6

[Ni(Phz) ₃]Mal (24)	140-160(150)	3,5	210-260(230)	3,5	80,0
			260-270(265)	28,2	
			400-530(500)	40,5	
[Zn(Phz) ₃]Mal (25)	120-140(130)	2,4	190-250(220)	20,4	78,8
			330-360(350)	4,9	
			420-570(560)	42,3	
[Cu(Phz) ₂][Cu(Mal) ₂]·4,5H ₂ O (26)	110-140(130)	12,3	200-270(250)	5,4	73,8
	140-200(190)	35,7	330-400(360)	11,3	
			400-510(450)	7,4	

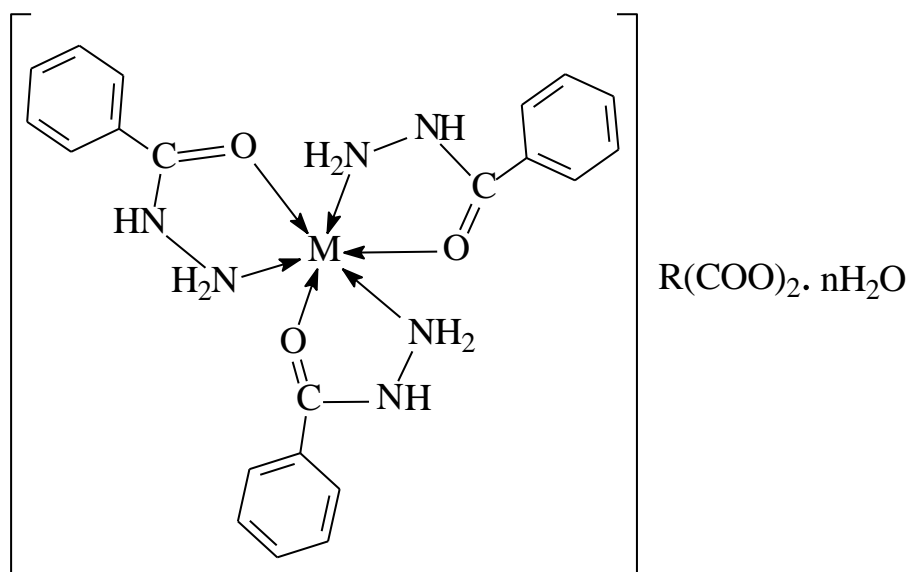
Примітка. а) В дужках приведено температури максимумів ефектів

ендоефект з невеликою втратою маси при 120-140°C, потім екзоефект при ~ 200°C з втратою маси трохи більше 20% і екзоефект при ~ 400°C, на який припадає більше половини загальної втрати маси. Очевидно, ендоефекти відповідають деструкції комплексів, а екзоефекти - вигорянню органічної частини. Для комплексу **26** ефектів на термограмі більше, що, ймовірно, пов'язано з більш складною будовою (дві координаційні сфери). Залежно від комплексоутворювача термостабільність падає в ряді: $Ni^{2+} > Co^{2+} \approx Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

Таким чином, синтезовані координаційні сполуки малонатів кобальту (II), ніколу (II), купрум(II) і цинку з бензгідразидом та фенілацетгідразидом.



20



21-25

4.2. Координаційні сполуки фталатів 3d-металів з бензгідразидом та ізонікотингідразидом [133]

Комплекси синтезували при додаванні до водного розчину ліганда твердого фталату відповідного 3d-металу при співвідношенні метал: ліганд = 1: 2 або 1: 3. Вихідні фталати добували взаємодією хлориду 3d-металу з натрій фталатом.

Синтез комплексів **27-32**. До розчину 10 ммоль ліганда в 50 мл води порціями при перемішуванні додавали 5 ммоль кристалічного фталату відповідного металу до повного розчинення. Для всіх систем відразу після розчинення вихідної солі випадав осад, далі його відфільтровували, промивали водою і сушили на повітрі до сталої маси.

Як впливає з результатів хімічного аналізу (табл. 4.2.1), у всіх випадках утворюються комплекси складу метал: ліганд 1: 2, у випадку бензгідразидного комплексу 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 нікелю(II) не містять зв'язану воду.

Дані термогравіметричних досліджень добутих комплексів представлено у таблиці 4.2.1. Як видно із результатів для ніколу(II) і кобальту(II), фталатні комплекси з ізонікотингідразидом менш стійкі, ніж валератні та бензоатні, тоді як для цинку фталатний комплекс найбільш стійкий. За значеннями величин загальної втрати маси можна вважати, що основним продуктом термолізу в усіх випадках є оксиди відповідних металів.

Для фталатного комплексу кобальту(II) з бензгідразидом (**27**) температура першого ендоефекту близька до температури другого ефекту малонатного комплексу (**20**), що, очевидно, також відповідає видаленню двох внутрішньосферних молекул води (розрахований вміст води становить 6,8%, втрата маси – 8,0%).

Результати хімічного аналізу і колір продуктів взаємодії фталатів 3d-металів з бензгідразидом та ізонікотінгідразидом

№ п/п	Сполука	М, %		N, %		Колір	Температура початку розкладу, °С
		знайдено	розраховано	знайдено	розраховано		
27	[Co(Bhz) ₂ (H ₂ O) ₂](Pht)	10,8	11,1	10,9	10,5	рожевий	150 (ендоефект)
28	[Ni(Bhz) ₃](Pht)·6H ₂ O	7,6	8,0	11,1	11,4	блакитний	130 (ендоефект)
29	[Zn(Bhz) ₂](Pht)	13,1	13,0	11,4	11,2	білий	110 (ендоефект)
30	[Ni(Inh) ₂](HPht) ₂	9,1	8,9	12,6	12,7	бузковий	130 (ендоефект)
31	[Co(Inh) ₂ (H ₂ O) ₂](Pht)	11,5	11,1	15,6	15,8	рожевий	120 (ендоефект)
32	[Zn(Inh) ₂](HPht) ₂	10,1	9,7	12,2	12,6	білий	170 (ендоефект)

У випадку комплексу ніколу(II) фталату (28), який також містить воду, перший ендоефект, очевидно, відповідає початку її видалення, а решта води видалається одночасно з фрагментацією і вигорянням продуктів деструкції комплексу. Для всіх металів термічна стійкість фталатних комплексів вища, ніж малонатних. Винятком є фталатний комплекс ніколу(II) (28), чия стійкість поступається малонатному, що, швидше за все, зумовлено значним вмістом з його складі слабо зв'язаної зовнішньосферної води.

В таблиці 4.2.2 подані результати ІЧ спектроскопічного дослідження вихідних речовин та комплексів.

Віднесення смуг в ІЧ спектрах ізонікотингідрозиду, бензгідрозиду та їхніх комплексів з фталатами 3d-металів зроблено на підставі даних [74, 75, 77, 79, 144-149]. У спектрах синтезованих сполук порівняно зі спектром вихідного ізонікотингідрозиду і бензгідрозиду відбувається зниження частоти смуги валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$. При цьому зсув цієї смуги для фталатних комплексів більше, ніж для малонатних у комплексах з бензгідрозидом. Частота смуги поглинання, в які вносять вклад у валентні коливання $\nu(\text{CN})$, підвищують свою частоту.

Валентні коливання $\nu(\text{NH})$ виявляються при більш низьких частотах, а деформаційні коливання $\delta(\text{NH}_2)$ не проявляються у вигляді окремих смуг, як це спостерігається у спектрі ліганда.

Така зміна смуг поглинання, очевидно, свідчить на користь бідентатної координації обох лігандів через кисень і нітроген гідрозидної групи [32]. Гетероциклічний атом нітрогену не бере участі у зв'язуванні з металами, про що свідчить зміна смуг поглинання піридинового кільця. Смуги $\nu_{\text{кільця}}$ в області близько 1600 см^{-1} знижуються, тоді як при координації через нітроген гетероциклу вони повинні підвищуватися, як, наприклад, раніше було показано на прикладі нікотинамідних комплексів ряду валератів і бензоатів 3d-металів [57, 58, 64]. Частоти муг пульсаційних коливань гетерокільця близько 1000 см^{-1} залишаються майже незмінними. Для синтезованих нами ізонікотингідрозидних комплексів фталатів ніколу(II),

Дані ІЧ спектрів фталатів 3d-металів і продуктів їхньої взаємодії з бензгідрозидом та ізонікотингідрозидом

Сполука	Частота смуг поглинання (cm^{-1}) бензгідрозиду та ізонікотингідрозиду та карбоксилат-аніонів	Частота смуг поглинання (cm^{-1}) групи COO^-			
		$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	$\Delta\nu \text{COO}^-$	$\Delta\Delta \text{COO}^-$
$\text{NiPht}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1560	1405	155	
$[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{Pht})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28)	3399, 3177, 3065, 2879 [$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$], 1650 [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1608 [$\delta(\text{NH}_2)$], 1570 ^a , 1489, 1447 [$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця], 1351, 1285 [$\omega(\text{NH}_2)$], 1187, 1180, 1131 [$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$], 1077, 1039, 1023, 932, 897, 851, 801 [$\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$], 750 [$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$], 702, 649 [$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$]	1570 ^a	1395	175	20
$[\text{Ni}(\text{Inh})_2](\text{HPht})_2$ (31)	3150 шир. ($\nu(\text{OH})$), 1663 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1605 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1551 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1490 пл. ($\nu_{\text{кільця}}$), 1440 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1365, 1219 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + (\delta(\text{CCH}))$), 1250 ($\delta(\text{OH})$), 1150 ($\nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1060, 1010, 900, 852 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 960 ($\gamma(\text{OH})$), 756 ($\rho(\text{CCH}) + (\delta(\text{CCH}))$), 698 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$)	1551	1390	161	6
$\text{CoPht}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1558	1398	160	

Продовження таблиці 4.2.2

[Co(Bhz) ₂ (H ₂ O) ₂] (Pht) (27)	3603 [ν(OH)], 3438, 3228, 3095 [ν(NH), ν(NH ₂)], 1647 [ν(C=O)], 1605 [δ(NH ₂)], 1580 пл., 1560 ^a , 1490, 1450, 1417 [ν(C-C) _{аром. кільця}], 1320, 1270 [ω(NH ₂)], 1206, 1168, 1130 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1070, 1020, 893, 805 [ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 757 [ρ(CCH) + δ(CCH)], 693, 654 [δ(CNH) + δ(CCC)]	1560 ^a	1387	173	13
[Co(Inh) ₂ (H ₂ O) ₂]Pht (30)	3267, 3055, 2993 (ν(NH)), 1659 (ν(C=O)), 1590 (ν _{кільця}), 1551 (ν _{кільця} + ν(CC)), 1490 пл. (ν _{кільця}), 1440 (ν(CC) + ν(CN)), 1350, 1220 (ν(CN) + δ(NH ₂) + δ(CCH)), 1200, 1138 (ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)), 1050, 1005, 890, 850 (ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)), 752 (ρ(CCH) + δ(CCH)), 698 (δ(CNH) + δ(CCC))	1551	1380	171	11
ZnPht·2H ₂ O		1616	1394	222	
[Zn(Bhz) ₂](Pht) (29)	3423, 3227, 3074 [ν(NH), ν(NH ₂)], 1650 [ν(C=O)], 1609 [δ(NH ₂)], 1571 ^a , 1488, 1416 [ν(C-C) _{аром. кільця}], 1321, 1296 [ω(NH ₂)], 1130 [ν(CN) + ν(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)], 1078, 1043, 1025, 932, 894, 862, 803 [ν _{пульс. кільця} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)], 757 [ρ(CCH) + δ(CCH)]	1571 ^a	1384	187	-35

Кінець таблиці 4.2.2

<p>[Zn(Inh)₂](HPht)₂ (32)</p>	<p>3263 шир. (ν(OH)), 1663 (ν(C=O)), 1600 (ν_{кільця}), 1566 (ν_{кільця} + ν(CC)), 1480 (ν_{кільця}), 1416 (ν(CC) + ν(CN)), 1355, 1210 (ν(CN) + δ(NH₂) + (δ(CCH))), 1288 (δ(OH)), 1200, 1126 (ν(N-N) + τ(NH₂) + δ(CCH)), 1065, 1014, 875, 860 (ν_{пульс. кільця} + ρ(NH₂) + τ(NH₂)), 940 (γ(OH)), 752 (ρ(CCH) + (δ(CCH)))</p>	<p>1566</p>	<p>1380</p>	<p>186</p>	<p>-36</p>
---	---	-------------	-------------	------------	------------

Примітка. Тут і далі нумерація комплексів відповідає таблиці 4.2.1

кобальту(II) і цинку величини $\Delta\nu$ (COO^-) є або негативними, або позитивними, але невеликими за абсолютною величиною. Швидше за все, це відповідає підвищенню симетрії карбоксилат-аніонів (при негативних $\Delta\nu$ (COO^-)) або малій зміні симетрії (при невеликих позитивних $\Delta\nu$ (COO^-)), пов'язаних з витісненням карбоксилат-аніонів в зовнішню сферу комплексів.

Слід зазначити, що в разі комплексів фталату цинку $\Delta\nu$ (COO^-) була негативною і для нікотинамідного [77], і для семікарбазидного комплексів [145].

У спектрах комплексів $\text{Ni}(\text{Bhz})_2(\text{HPht})_2$ і $\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{HPht})_2$ є відмінності, пов'язані з наявністю монодепротонованого фталат-аніону [77]: широкі смуги $\nu(\text{OH})$ близько 3200 cm^{-1} , смуги ($\delta(\text{OH})$) поблизу $1250 - 1290 \text{ cm}^{-1}$ та смуги $\gamma(\text{OH})$ близько 950 cm^{-1} .

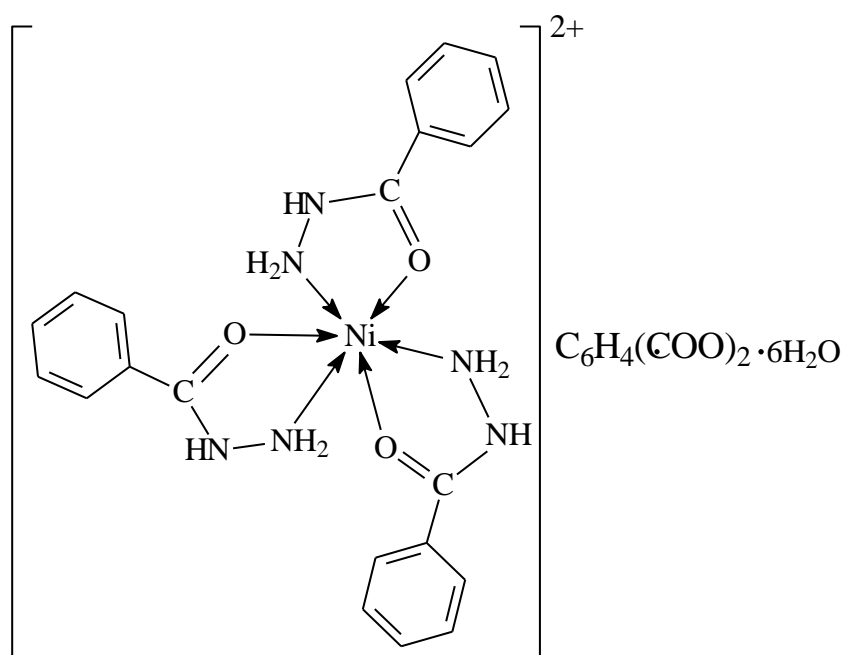
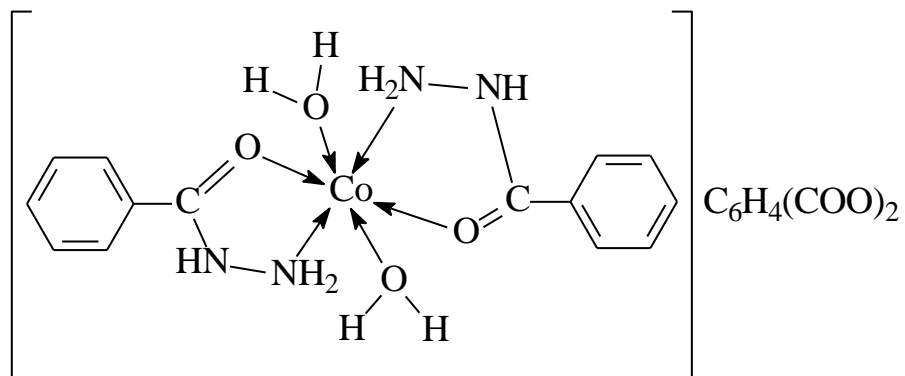
Дані спектроскопії дифузного відбиття для комплексів ніколу(II) і кобальту (II) представлені в табл. 4.2.3. Аналіз положення смуг дозволяє припустити тетраедричну будову для комплексів ніколу(II) і октаедричну для комплексів кобальту(II) [124, 125].

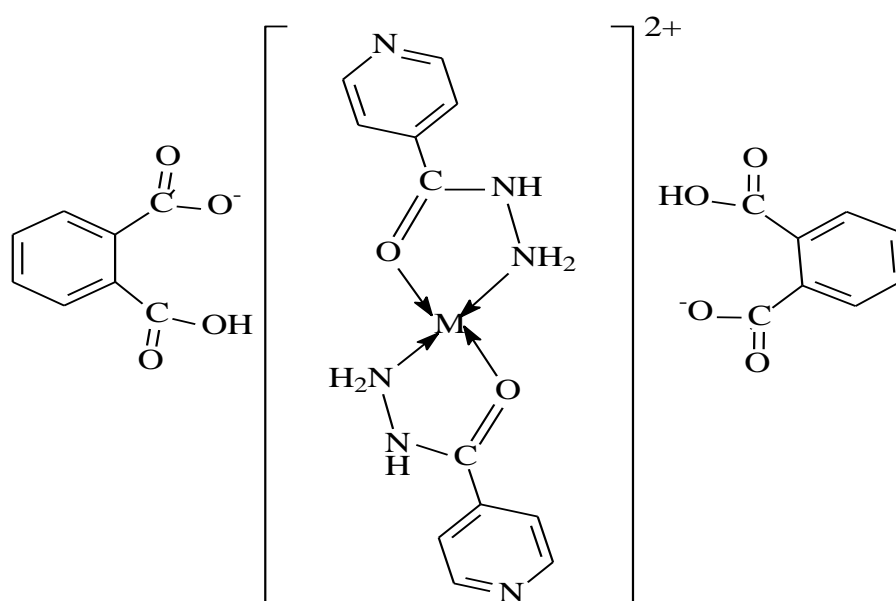
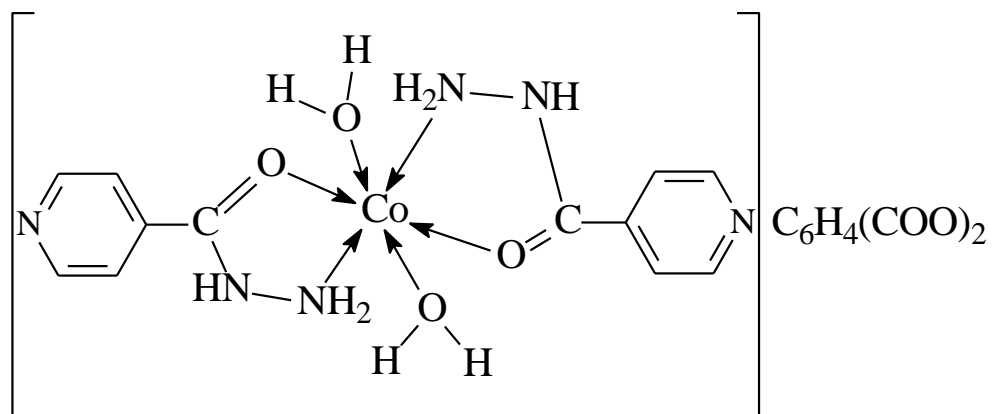
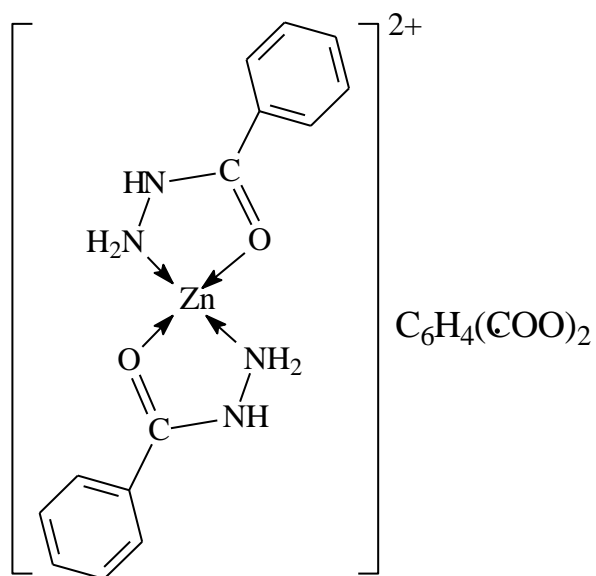
Таблиця 4.2.3

**Спектри дифузного відбиття комплексів фталатів 3d-металів
з ізонікотингідрозидом та бензгідрозидом**

Сполука	ν, cm^{-1}	Віднесення
$[\text{Co}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Pht})$ (27)	19800	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	8900	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$
$[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{Pht}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28)	17000	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$
	13100	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
	10400	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
$[\text{Co}(\text{Inh})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Pht})$ (30)	19800	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	9000	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$
$[\text{Ni}(\text{Inh})_2](\text{HPht})_2$ (31)	17800	${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$
	10800	${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^1\text{E}$
	4150	${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2$

На основі проведеного дослідження можна запропонувати таку будову синтезованих комплексів:





ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Навелені методики синтезу та вперше синтезовані координаційні сполуки малонатів та фталатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з бензгідразидом; малонатів кобальту(II), ніколу(II), купруму(II) та цинку з фенілацетгідразидом; о-фталатів кобальту(II), ніколу(II) та цинку(II) з ізонікотингідразидом(всього 24 нові сполуки).
2. Склад утворених комплексів, не залежить від співвідношення узятих реагентів, а визначається природою металу-комплексоутворювача, гідразиду та карбоксилат-аніона.
3. Методом рентгеноструктурного аналізу визначені структури 2х синтезованих сполук: $[\text{Co}(\text{BG})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{PhG})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.
4. Встановлено, що комплекс кобальт(II) малонату з бензгідразидом є різнолігандним, до складу якого входять 3 типи лігандів: молекулярний гідразид, ацидоліганд – малонат-аніон та дві молекули води, які добудовують координаційний поліедр до октаедра, комплекс купрум(II) малонату з фенілацетгідразидом складається з двох координаційних сфер за участю купруму, решта комплексів містять комплексні катіони за участю металу і гідразиду та зовнішньосферні карбоксилат-аніони.
5. Всі гідразиди є бідентатними та координуються з металами через кисень та гідразиновий нітроген з утворенням 5-членного хелатного циклу.
6. Вода лише у комплексах кобальту(II) може входити до координаційної сфери, для решти металів вона є кристалізаційною.

5. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ САЛІЦИЛАТІВ ТА СУЛЬФОСАЛІЦИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З ГІДРАЗИДАМИ АРИЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

5.1. Координаційні сполуки саліцилатів та 5-сульфосаліцилатів 3d-металів з бензгідразидом

Саліцилатні комплекси одержували таким чином: 4,08 г бензгідразиду (0.03 моль) розчиняли у 50 мл води, невеликими порціями додавали наважку сухого саліцилату відповідного 3d-металу. Після того, як вся наважка розчинялась, добутий розчин залишали для самовільного видалення розчинника.

Як впливає з результатів хімічного аналізу (табл. 5.1.1), у випадку саліцилатів ніколу(II) і цинку утворюються комплекси складу метал : бензгідразид 1:1, для сульфосаліцилату цинку – 1:2, у решті випадків – 1:3. Саліцилат-іон у всіх бензгідразидних комплексах однозарядний (HSal^-), а 5-сульфосаліцилат двозарядний (HSSal^{2-}) у комплексах кобальту(II) та ніколу(II) і однозарядний (H_2SSal^-) у сполуці цинку. Особливий випадок становить комплекс кобальту(II) **34**, синтезований при нестачі лугу та кислоти, до складу якого увійшли протііони Cl^- та OH^- , а сульфосаліцилова кислота знаходиться у молекулярній формі, що доведено методом рентгеноструктурного аналізу, відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.10. Встановлено, що кристали побудовані з комплексних катіонів $[\text{Co}(\text{Bhz})_3]^{2+}$, у зовнішній сфері перебувають аніони OH^- і Cl^- , молекули сульфосаліцилової кислоти H_3Ssal і розвпорядкована по двох позиціях молекула H_2O . Усі вони об'єднані між собою системою водневих зв'язків (рис. 5.1б, довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.11, геометричні параметри водневих зв'язків – у табл. А.12). У комплексному катіоні (рис. 5.1а) центральний атом Co^{2+} 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

Таблиця 5.1.1

Результати хімічного аналізу і колір продуктів взаємодії саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з бензгідразидом

№ п/п	Сполука	M, %		N, %		Колір
		знайдено	розраховано	знайдено	розраховано	
33	$[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{HSal})_2$	8,1	8,0	11,5	11,3	Рожевий
34	$[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{SSal})\cdot\text{H}_2\text{O}$	8,1	7,8	11,0	11,1	Червоний
35	$[\text{Co}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$	8,9	8,6	12,0	12,3	Рожевий
36	$[\text{Ni}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$	12,3	12,6	5,8	6,0	Блакитний
37	$[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$	8,7	8,6	12,6	12,3	Блакитний
38	$[\text{Zn}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$	13,7	13,7	6,2	5,9	Білий
39	$[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$	8,4	8,4	7,5	7,3	Білий

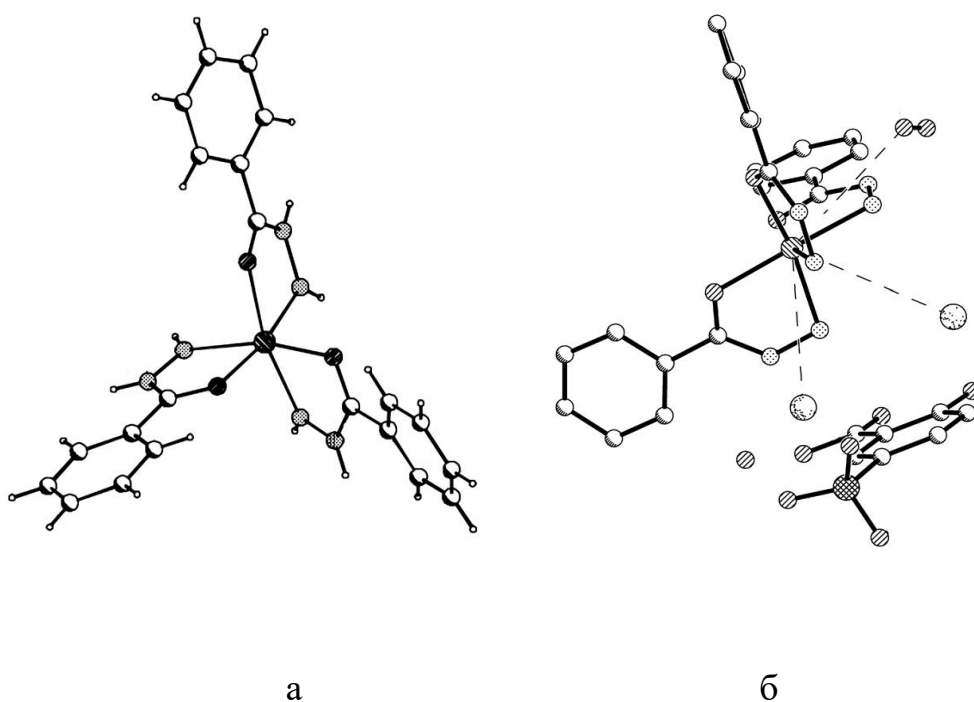


Рис. 5.1. Структура $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$: а - будова комплексного катіона $[\text{Co}(\text{Bhz})_3]^{2+}$, б - структурні елементи (молекула 5-сульфосалицилової кислоти, аніони Cl^- і OH^- , розвпорядкована молекула H_2O), розміщені в другій координаційній сфері

$\text{Co}(\text{II})$ (рис. 5.1б) 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). Крім того, у другій координаційній сфері знаходиться молекулярний димер з двох молекул сульфосалицилової кислоти, зв'язаних центром інверсії (рис. 5.2) і укріплених внутрішніми водневими зв'язками $\text{O} (9) \text{H} \dots \text{O} (8)$. У цьому димері всі атоми двох молекул H_3Ssal знаходяться попарно в затуленому стані, що дуже рідко зустрічається при π - π –стекинг-взаємодіях.

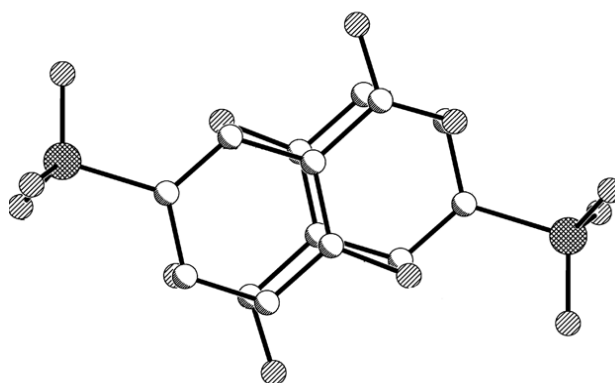


Рис. 5.2. Центросиметричний димер з молекул H_3Ssal кислоти.

Сполуку **37** було перекристалізовано із суміші ізопропанол – етанол – вода, випали кристали, структуру яких було визначено методом рентгеноструктурного аналізу (рис.5.3), відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.13. довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.14,

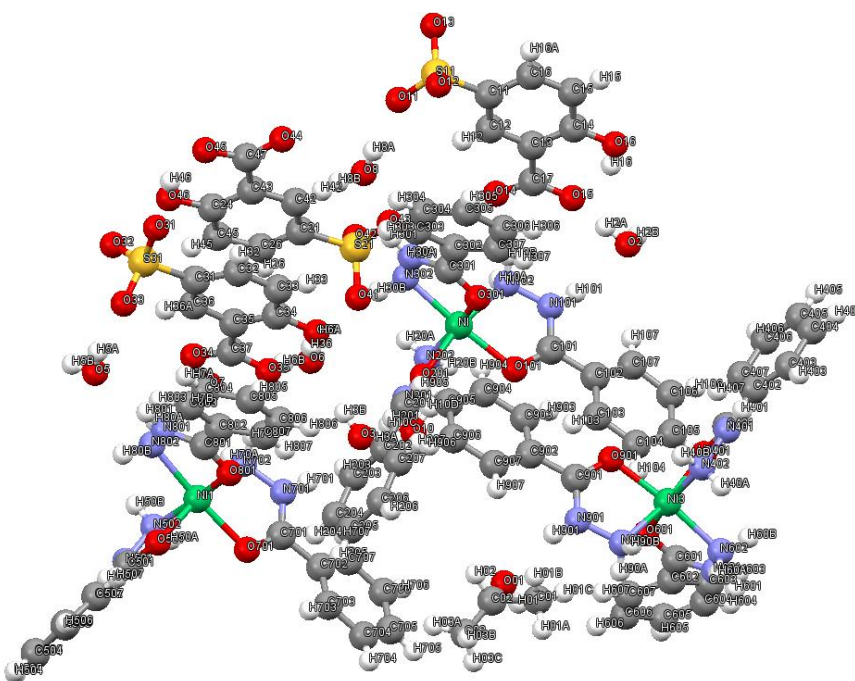


Рис.5.3. Структура комплексу $[Ni(Bhz)_3]_3(HSSal)_3 \cdot 7H_2O \cdot i-Pr$

Встановлено, що кристали побудовані з ансамблів, що складаються з трьох комплексних катіонів $[Ni(Bhz)_3]^{2+}$ і трьох аніонів $HSSal^{2-}$ у зовнішній сфері, два з яких зв'язані міцними водневими зв'язками і утворюють чотирьохзарядний димер (рис. 5.4).

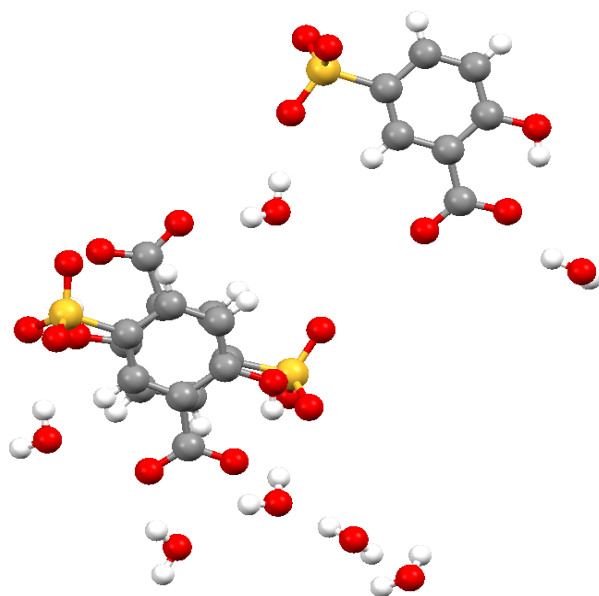


Рис. 5.4. Структура чотирьохзарядного аніона

У комплексному катіоні (рис. 5.5) центральний атом Ni^{2+} знаходиться в оточенні з трьох атомів оксигену та трьох атомів нітрогену від трьох молекул

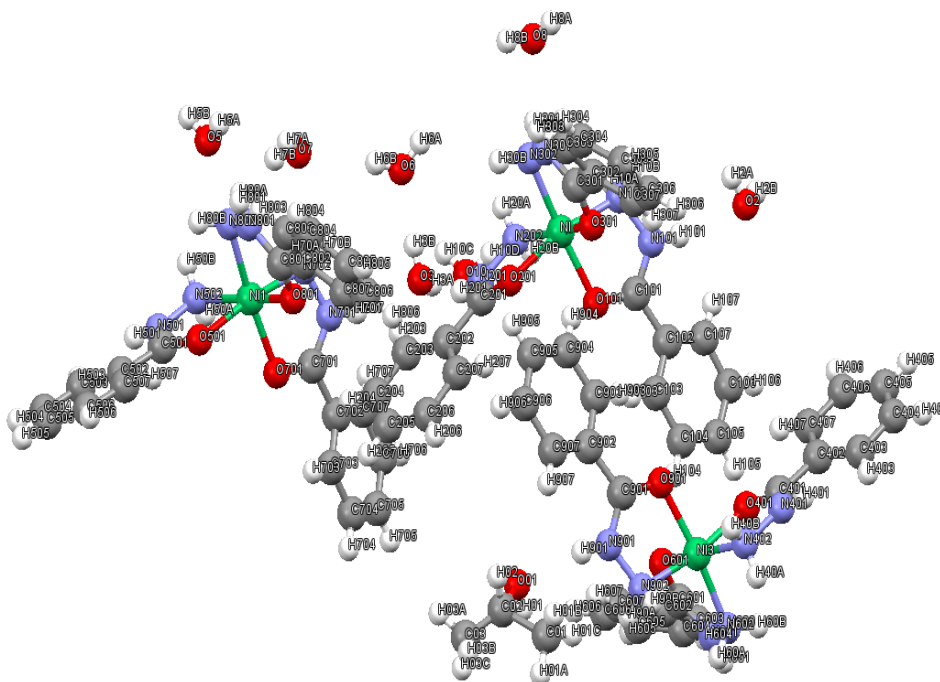


Рис. 5.5. Будова комплексних катіонів та позиції молекул води

бензгідразиду. Практично плоскі п'ятичленні металоцикли у комплексному катіоні розгорнуті за "правилом гвинта", структуру доповнюють 7 молекул кристалізаційної води і молекула ізопропанолу (розчинник). Усі вони об'єднані між собою системою водневих зв'язків (довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.15).

Методом рентгеноструктурного аналізу визначено будову сполуки **39**, відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.16. Встановлено, що кристали побудовані з нейтральних молекул $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$, в яких п'ятичленні металоцикли гідрозидного ліганда лежать в одній площині, а в аксіальному положенні лежать атоми кисню сульфогрупи монодепротонованої сульфосаліцилової кислоти H_2SSal^- , таким чином добудовуючи координаційний поліедр до октаедра. Усі вони об'єднані між собою системою водневих зв'язків (рис. 5.6, довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.16, геометричні параметри водневих зв'язків – у табл. А.17).

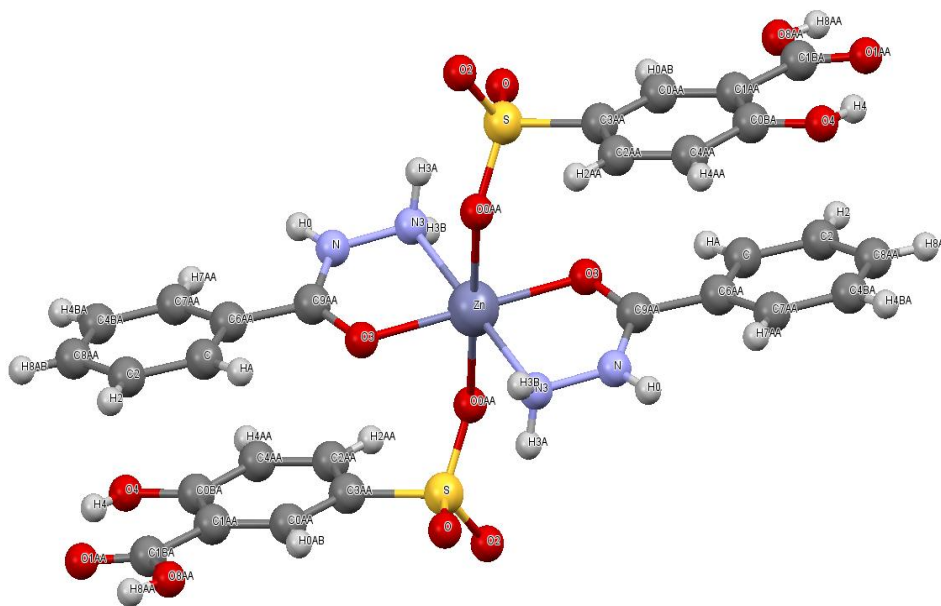


Рис. 5.6. Структура комплексу $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

У табл. 5.1.2 представлено віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах, проведене з урахуванням літературних даних для бензгідразиду [2-4, 12-14, 20-22]. У спектрах усіх комплексів порівняно зі спектром вільного ліганда відбувається зміння числа смуг поглинання в області коливань $\nu(\text{NH})$ та $\nu(\text{NH}_2)$, як з

Дані ІЧ спектрів бензгідразиду, саліцилатів 3d-металів і продуктів їх взаємодії

Віднесення	[Co(Bhz) ₃](HSal) ₂	[Ni(Bhz)(HSal) ₂]	[Zn(Bhz)(HSal) ₂]
$\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)$	3421, 3232, 3160	3259, 3061	3332, 3254, 3080, 2932
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1631	1633	1638
$\delta(\text{NH}_2)$	1607	-	1610
$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільце	1569 [*] , 1485, 1460	1562, 1516, 1483, 1450	1574, 1529, 1489, 1476, 1438
$\omega(\text{NH}_2)$	1382	1383, 1331, 1307	1384, 1343, 1331
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1569	1577	1576
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1382	1383	1387
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	187	194	189
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ вих. солі	1570	1572	1571
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ вих. солі	1401	1400	1404
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ вих. солі	169	172	167
$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$	18	22	22

пониженням, так із підвищенням частоти. Можливо, це є наслідком прояву різноманітних водневих зв'язків як для некоординованого бензгідразиду, так і для його комплексів. Смуги деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2)$ при комплексоутворенні дещо знижуються. У спектрах усіх комплексів частота валентних коливань групи C=O (амід I) знижується, що підтверджує участь кисню в координації у всіх випадках. Смуги валентних коливань зв'язків C-C ароматичного кільця бензгідразиду близько 1570 cm^{-1} в результаті комплексоутворення змінюються незначно. Таким чином, характер зсувів частот смуг поглинання бензгідразиду відповідає його бідентатній координації за участю кисню і гідразинового нітрогену з утворенням п'ятичленного хелатного кільця.

В ІЧ-спектрі вільної саліцилової кислоти проявляються смуги поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1657 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ в ароматичному циклі 1445 cm^{-1} , $\delta(\text{OH})$ при 1296 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$ при 1249 cm^{-1} і $\delta(\text{CH})$ (позаплощинні і деформаційні) при 760 cm^{-1} [88-99].

Для всіх синтезованих нами сполук величини $\Delta\Delta\nu (\text{COO}^-)$ відносно невеликі (близько 20 cm^{-1} для всіх досліджених металів). Очевидно, це відповідає 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.

Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах 5-сульфосаліцилатів та відповідних комплексів, проведене з урахуванням літературних даних [150-152], наведено в табл. 5.1.3. У спектрі вільної 5-сульфосаліцилової кислоти смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляється при 1678 cm^{-1} . У спектрах одержаних сульфосаліцилатних комплексів вона майже не змінюється (1676 cm^{-1} для Co і Ni, 1674 cm^{-1} для Zn). Якби відбувалося відщеплення протона від карбоксильної групи, це могло б призвести до рівноцінності карбоксильних атомів кисню із зникненням смуги карбонільного поглинання і появи при

Дані ІЧ спектрів бензгідразиду, саліцилатів і сульфосаліцилатів 3d-металів і продуктів їх взаємодії

Віднесення	$[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$	$[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$	$[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$
$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3257, 3128, 3080, 3060, 3031, 2941, 2892	3333, 3256, 3066	3380, 3242, 3155, 3066	3332, 3254, 3080, 2932
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1637	1636	1650	1638
$\delta(\text{NH}_2)$	1608	1609	1611	1610
$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільце	1570	1571, 1480, 1437	1572, 1483, 1437	1574, 1529, 1489, 1476, 1438
$\omega(\text{NH}_2)$	1343, 1295	1375, 1344, 1332, 1295	1375, 1347, 1290	1384, 1343, 1331
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1240, 1223, 1163, 1151, 1123	1238, 1222, 1204	1257, 1207	1239, 1204
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1078, 1032	1078, 1031 дуже с.	1078, 1030 дуже с.	1079, 1031 дуже с.

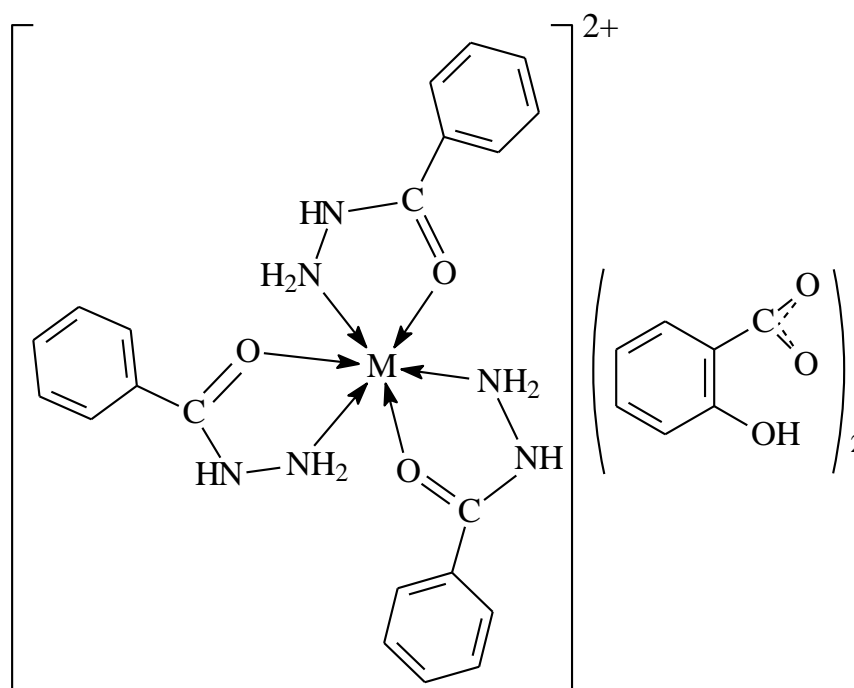
нижчих частотах двох нових смуг, що відповідають антисиметричним і симетричним коливанням групи COO^- [146]. Отже, поведінка смуги карбонільного поглинання в нашому випадку узгоджується з відсутністю депротонування групи COOH . Смуги $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматичного циклу 5-сульфосаліцилату проявляються практично в тій самій області, що й аналогічні смуги бензольного кільця бензгідрозиду, і також не зазнають значних змін при комплексоутворенні. Найбільші зміни стосуються смуг поглинання групи SO_3H . Смуги $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ у спектрі вільної кислоти проявляються при 1234, 1203, 1165, 1134 пл. см^{-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) сульфосаліцилову 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 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ зменшується: у спектрах кобальтового комплексу їх три, а у спектрах комплексів нікелю та цинку – по дві. Число смуг $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ (1084, 1065, 1026 см^{-1}) у спектрі вільної кислоти зменшується з трьох до двох для усіх комплексів.

Для визначення координаційних поліедрів проведено дослідження методом спектроскопії дифузного відбиття (СДВ), результати наведені в табл. 5.1.4. Дані спектроскопії дифузного відбиття дозволяють припускати октаедричну будову комплексів нікелю(II), псевдотетраедричну будову комплексів купруму(II) і октаедричну будову комплексів кобальту(II).

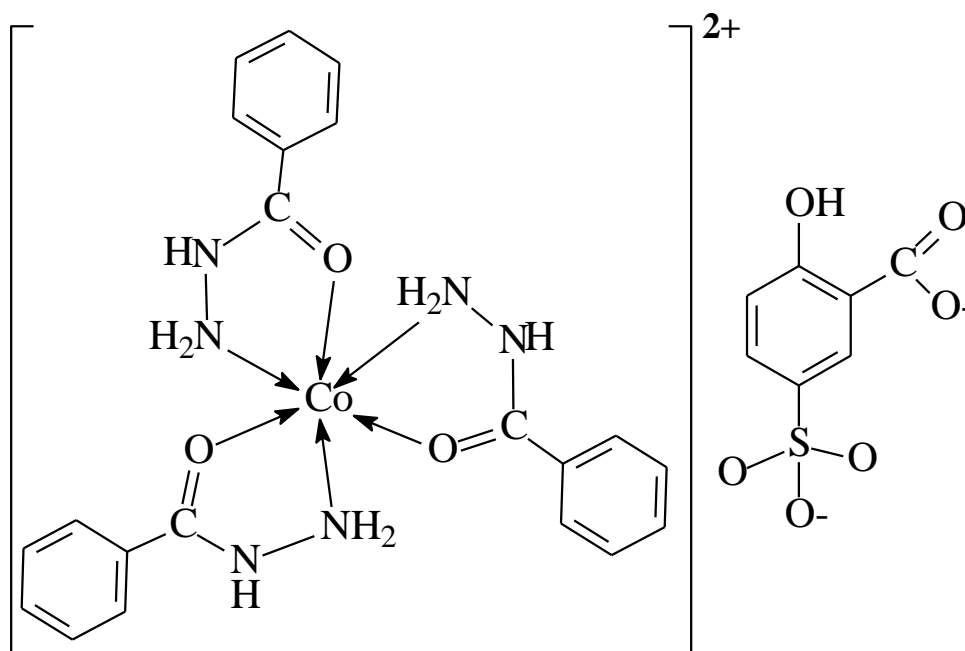
Спектри дифузного відбиття комплексів саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з бензгідразидом

Сполука	λ , нм	ν , cm^{-1}	Віднесення
[Co(Bhz) ₃](Sal) ₂	490	20400	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	1666	6000	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Co(Bhz) ₃]HSSal	465	21500	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	1542	6500	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
[Ni(Bhz)(Sal) ₂]	644	15500	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	962	10400	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
[Ni(Bhz) ₃]HSSal	609	16400	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	924	10800	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$

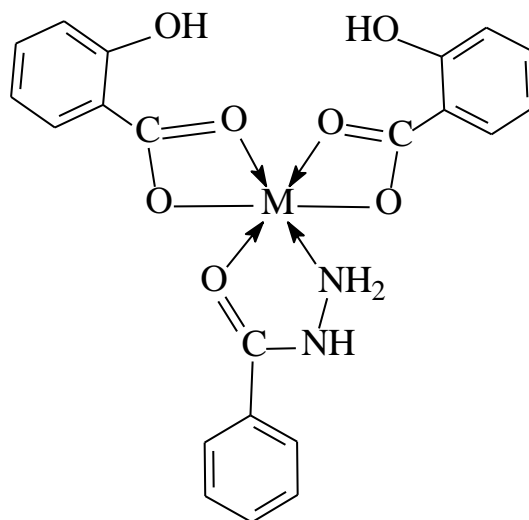
На основі проведеного дослідження можна запропонувати таку будову синтезованих комплексів:



M = Co, (33);



(35)

 $M = \text{Ni, Zn}; (36), (38)$

Інтерес до люмінесцентних властивостей координаційних сполук 3d-металів пов'язаний, перш за все, з можливістю отримання на їх основі матеріалів для органічних світлодіодів (OLED). Наприклад, хінолінат Zn (II) перевершує за люмінесцентними характеристиками хінолінат Al (III), що застосовуються на

практиці, але має значний недолік, який полягає в складності одержання однорідних плівок комплексу. За емісійні властивості комплексів Zn(II) відповідають, перш за все, органічні ліганди, оскільки заповнена d^{10} оболонка не дає можливості цьому іону значно впливати на фотофізичні процеси в молекулах. Люмінофори на основі комплексів цинку зазвичай характеризуються емісією блакитного кольору, але положення максимумів може варіюватися завдяки модифікації лігандів.

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

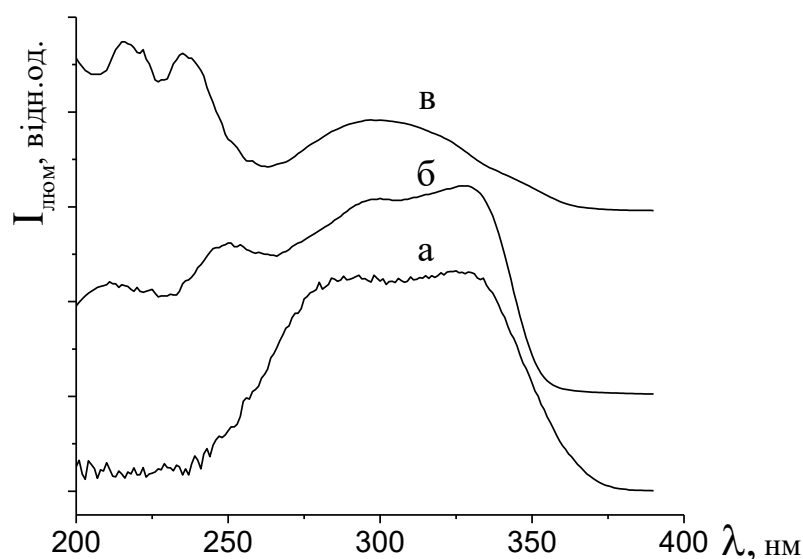


Рис. 5.7. Спектри збудження люмінесценції $[Zn(Bhz)_2(H_2SSal)_2]$ (а), $[Ni(Bhz)_3](HSSal)$ (б), $[Co(Bhz)_3]HSSal$ (в)

Спектри збудження люмінесценції (рис. 5.7) містять широкі смуги в УФ-області спектру с максимумами при 280-335 нм, які відповідають $n-\pi^*$ та $\pi-\pi^*$ переходам органічних лігандів. У разі комплексу $[Zn(Bhz)(HSal)_2]$ максимумами збудження (290, 335 нм) та форма спектру відповідають таким для кристалічного саліцилату натрію, а спектр збудження $[Zn(Bhz)_2(H_2SSal)_2]$ 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, характеризуються набагато слабшою емісією.

Відомо, що неподілені електронні пари нітрогену у випадку, якщо вони знаходяться на невеликій відстані від хромофору, здатні до гасіння емісії внаслідок перенесення електрону на вакантну зв'язуючу молекулярну орбіталь, що утворилася в процесі фотозбудження. Тому в гідроксидах таких кислот, як, наприклад, бензойна чи фенілоцтова, люмінесценція майже відсутня через значну ймовірність її гасіння. Однак при комплексоутворенні ці неподілені пари приймають участь в утворенні ковалентних зв'язків з центральним атомом і не можуть бути перенесені до вакантних орбіталей збуджених ароматичних фрагментів молекули. Тому в комплексах Zn(II) з гідроксидами ароматичних карбонових кислот гасіння люмінесценції аніонів не спостерігається.

У табл 5.1.5 наведено відносну інтенсивність люмінесценції (I), що виражена у відсотках відносно інтенсивності люмінесцентного стандарту – саліцилату натрію. Перевагою саліцилату натрію, який також використовували для вимірювання квантових виходів є те, що для нього характерний однаковий квантовий вихід в широкому інтервалі довжин хвиль збудження (240-360 нм). Для розрахунку квантових виходів також було отримано значення відбиття (R) при довжині хвилі збудження. Відносна невизначеність даного методу вимірювання становить приблизно 10%. Найбільш інтенсивну люмінесценцію виявляють комплекси цинку, оскільки цей йон має заповнений 3d-підрівень і не має дозволених d-d переходів, здатних поглинати енергію збуджених органічних молекул. Квантовий вихід для комплексів $[Zn(Bhz)_2(H_2SSal)_2]$ та $[Zn(Bhz)(HSal)_2]$ становить 50,2 % та 29,3 %, відповідно, у той час як для вихідного бензгідрозиду ця величина складає лише 0,4%.

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

Сполука	$\lambda_{зб}$, нм	$\lambda_{люм}$, нм	I, %	R, %	Φ , %
Bhz (ліганд)	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

Інтенсивність емісії сульфосаліцилатів у всьому ряді досліджених комплексів 3d-металів переважає над аналогічними саліцилатами. Спектри люмінесценції цих сполук наведені на рис. 5.8.

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. Так, інтенсивність [Ni(Bhz)₃](HSSal) спадає у 20 разів порівняно з [Zn(Bhz)₂(H₂SSal)₂], [Ni(Bhz)(HSal)₂] – у 40 разів порівняно з [Zn(Bhz)(HSal)₂]. Інтенсивність емісії сполук кобальту (II) нижча за відповідні сполуки ніколу(II) в 4,5-6 разів. Хоча ці сполуки не є ізоструктурними, для них спостерігаються однакові тенденції, що дають змогу порівняти сполуки з одним й тим самим протиіоном.

Ефективність гасіння люмінесценції центральним атомом залежить від ступеню перекривання смуг емісії та поглинання, зумовленого d-d переходами.

Наприклад, максимуми смуги переходу $^3T_1 \rightarrow ^3T_1(P)$ у спектрах дифузного відбиття сполук [Ni(Bhz)(HSal)₂] та [Ni(Bhz)₃](HSSal) становлять 609 та 644 нм, відповідно, у той час як максимум смуги люмінесценції знаходиться при 414-430 нм. У разі сполук кобальту енергетичний проміжок між випромінюючим на

поглинаючим рівнями набагато коротший: максимум смуги переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ становить 490 та 465 нм для $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{HSal})_2$ та $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{H}_2\text{SSal})_2$, відповідно, тоді як максимум смуг емісії знаходиться при 407-410 нм (табл. 5.1.4.). Ймовірно, значне перекривання смуг емісії та поглинання у комплексах $\text{Co}(\text{II})$ призводить до майже повного гасіння емісії, її квантовий вихід становить лише 0,2-0,4%.

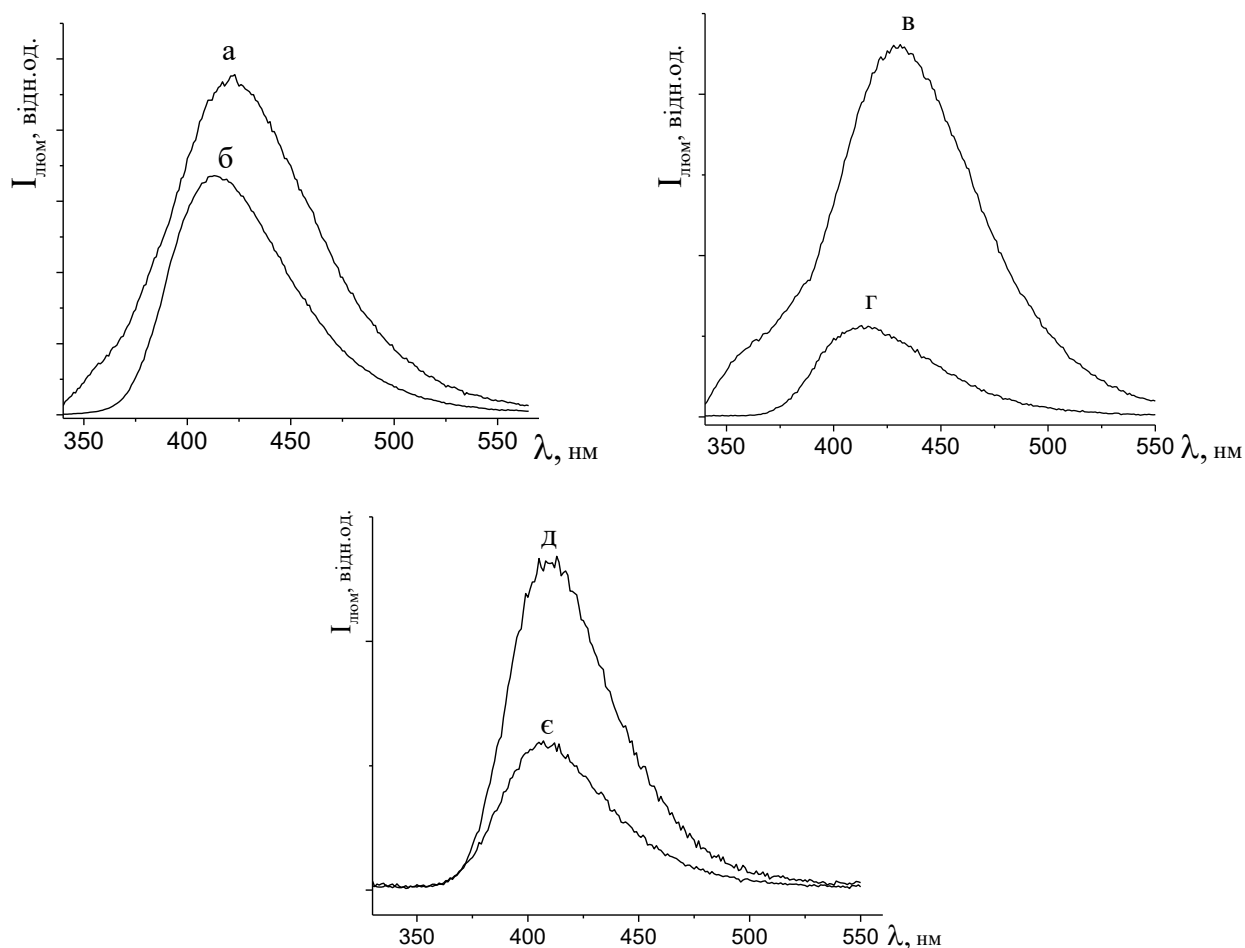


Рис. 5.8. Спектри люмінесценції $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ (а), $[\text{Zn}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ (б), $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{HSSal})$ (в), $[\text{Ni}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ (г), $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{H}_2\text{SSal})_2$ (д), $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{HSal})_2$ (е)

5.2. Координаційні сполуки 5-сульфосаліцилатів кобальту(II), нікелю(II) та цинку з фенілацетгідразидом [150]

Синтез комплексів 5-сульфосаліцилатів кобальту(II), нікелю(II) та цинку з фенілацетгідразидом (39-41). 0,01 моль нітрату 3d-металу розчиняли в 40 мл води, до отриманого розчину додавали 0,8 г NaOH (0,02 моль). Осад гідроксиду 3d-металу відфільтровували, промивали водою і переносили в склянку з 2,18 г 5-сульфосаліцилової кислоти (0,01 моль). До суміші при перемішуванні додавали воду до повного розчинення речовин. Отриманий розчин додавали до 50 мл розчину 4,5 г фенілацетгідразиду (0,03 моль) в метанолі і залишали стояти до випадання осаду, який відфільтровували, промивали водою і сушили на повітрі до сталої маси.

Хімічний аналіз (табл. 5.2.1) показав, що для всіх трьох сполук **39-41** співвідношення M: Phz становить 1: 3.

Таблиця 5.2.1.

Дані елементного аналізу для комплексів 3d-металів з фенілацетгідразидом **39-41**

№	Зайдено, %			Формула	Обчислено, %		
	M	N	S		M	N	S
40	7,17	10,75	4,13	[Co(Phz) ₃]HSSal·3H ₂ O	7,57	10,78	4,11
41	7,29	10,71	4,39	[Ni(Phz) ₃]HSSal·3H ₂ O	7,57	10,78	4,11
42	7,37	10,43	3,45	[Zn(Phz) ₃]HSSal·6H ₂ O	7,75	10,01	3,81

Будову комплексної сполуки **40**, [Ni(Phz)₃]HSSal·3H₂O було встановлено методом PCA, відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.18. Структурні одиниці кристала **40** – комплексні катіони [Ni(Phz)₃]²⁺, аніони HSSal²⁻ та кристалізаційні молекули води у співвідношенні 1:1:3 (рис. 5.9). Атом Ni координований по вершинах октаедра трьома атомами кисню і трьома атомами нітрогену трьох бидентатно-хелатних (O, N) лігандів Phz. При координації з атомом нікелю ліганди фенілацетгідразиду Phz замикають три п'ятичленних

металоцикли NiNNCO. Середні відстані Ni-N 2.080 ± 0.007 , Ni-O 2.055 ± 0.011 Å; середня величина хелатного кута NNiO $79.66 \pm 0.57^\circ$. (довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.19, геометричні параметри водневих зв'язків – у табл. А.20).

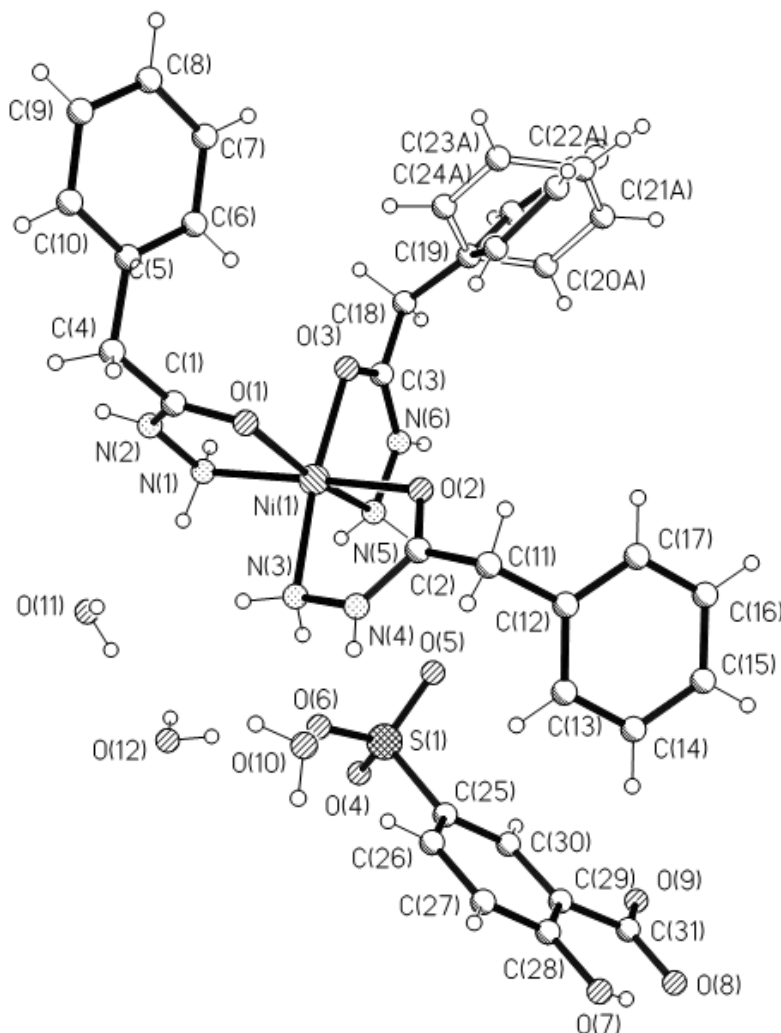


Рис. 5.9. Будова сполуки **40**, $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Незатемненими лініями показані зв'язки С-С в одному з двох неупорядкованих фенільних циклів C(19), C(20A)-C(24A).

Аналогічна стехіометрія, схожість ІЧ спектрів (табл. 5.2.2) і даних термогравіметрії (табл. 5.2.3) дозволяють стверджувати, що будова внутрішньої і зовнішньої сфери для комплексів кобальту, **39** і цинку, **41** така сама, як і для комплексу ніколу(II), **40**. У табл. 3.13 представлено віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах досліджених сполук **39-41**. З порівняння ІЧ спектрів вільного

Таблиця 5.2.2

Віднесення смуг поглинання (cm^{-1}) в ІЧ-спектрах фенілацетгїдрзду та його комплексів з 5-сульфосалїцілатами 3d-металів

Віднесення	H_3SSal	$[\text{Co}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (40)	$[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (41)	$[\text{Zn}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (42)
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
$\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)$		3260 пл., 3197	3167	3260, 3199
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)$		3063, 3030	3062, 3032	3060, 3030
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) (\text{CH}_2)$		-	-	-
$\nu(\text{C=O})$	1678	1662	1653	1651
$\delta(\text{NH}_2)$		-	1614	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		1598	1558	1590
$\nu(\text{C-C})$ аром. кільця		-	-	-
$\delta(\text{CH}_2)$		1454	1455	1455
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$		1439 ($\Delta=159$)	1401 ($\Delta=157$)	1435 ($\Delta=155$)
$\omega(\text{NH}_2)$		1374	1384	1366

Кінець таблиці 5.2.2

1	2	3	4	5
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1234, 1203, 1165, 1134 пл.	1292, 1210	1290, 1211	1291, 1210
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) +$ $\tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$		1195, 1156	1196, 1163	1183, 1158
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1084, 1065, 1026	1078*, 1058, 1030	1079*, 1057, 1031	1079*
$\nu_{\text{пульс.кільця}} + \rho(\text{NH}_2) +$ $\tau(\text{NH}_2)$		1078*, 969	1079*, 972	1079*, 1030
$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$		-	759	783
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$		695	695	700
$\nu(\text{S-O})$	663	660	652	667
$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$		533	532	532

* У смугу вносять вклад коливання фенілацетгідразиду і 5-сульфосаліцілат-аніону

Дані термогравіметрії для комплексів фенілацетгїдрзду з 5-сульфосалїцїлатами 3d-металїв

Сполука	Ендоефекти		Екзоефекти		Загальна втрата маси, %
	t, °C	Δm, %	t, °C	Δm, %	
[Co(Phz) ₃]HSSal·3H ₂ O (40)	100-120(110) 240-330(310)	6,8 16,1	330-380(360) 440-600 (560) 900-920(910)	27,7 20,4 4,9	81,25
[Ni(Phz) ₃]HSSal·3H ₂ O (41)	140-160 (150) 260-360(330)	6,4 44,7	380-530 (500) 530-690 (610)	10,3 22,6	85,0
[Zn(Phz) ₃]HSSal·6H ₂ O (42)	90-110 (100) 200-250 (230)	2,6 2,5	250-300 (290) 300-390(330) 390-600 (500) 600-680 (650)	23,8 31,4 13,2 15,2	91,25

Примїтка. а) У дужках наведена температура максимуму ефектів

фенілацетгідразиду та комплексів **39-41** видно, що при комплексоутворенні частота валентних коливань групи C=O (амід I) підвищується. Якщо порівнювати $\nu(\text{C}=\text{O})$ без ВЗ, вона при комплексоутворенні зсувається до нижчих частот. Отже, в результаті утворення ВЗ частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ у фенілацетгідразиду знижена значніше, ніж внаслідок комплексоутворення. Для віялових коливань $\omega(\text{NH}_2)$ зникає дублет і відбувається підвищення частоти порівняно з вихідним фенілацетгідразидом. Смуги $\nu(\text{C}-\text{C})$ ароматичного кільця в ІЧ-спектрах комплексів **39-41** зникають, як і смуги симетричних коливань $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ групи CH_2 . Величина ν_{as} цієї групи розщеплюється в дублет, а частота деформаційних коливань $\delta(\text{CH}_2)$ залишається незмінною. Триплет в області $1130-1210 \text{ cm}^{-1}$, відповідний коливанням різних зв'язків за участю атомів нітрогену, в ІЧ спектрах комплексів стає дублетом. Отже, характер зміни смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих комплексів порівняно зі спектром вільного фенілацетгідразиду узгоджується з участю в утворенні хелатного циклу з атомами кисню та нітрогену.

Віднесення смуг поглинання, пов'язаних з коливаннями 5-сульфосаліцилат-аніону, зробили з урахуванням даних [102-104, 150-152]. Смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$, яка в спектрі вільної 5-сульфосаліцилової кислоти проявляється при 1678 cm^{-1} , в спектрах комплексів **39-41** зникає. Замість неї з'являються смуги $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ та $\nu_a(\text{COO}^-)$, різниця між якими (в табл. 3.13 позначена як Δ) для всіх трьох комплексів знаходиться в інтервалі $155-159 \text{ cm}^{-1}$. Це відповідає депротонуванню карбоксильної групи. В ІЧ спектрах всіх комплексів відбувається зменшення числа смуг коливань $\nu(\text{SO}_2)$, що, очевидно, пов'язано з підвищенням симетрії сульфогрупи при комплексоутворенні. Це узгоджується з депротонуванням групи SO_3H . Таким чином, смуги поглинання в ІЧ спектрах комплексів **39-41** відповідають двічі депротонованій формі сульфогрупи.

Термогравірами всіх трьох координаційних сполук **39-41** практично подібні: спочатку спостерігаються два ендоефекти, відповідні втраті води і деструкції, потім - кілька екзоєфектів, очевидно, відповідні вигорянню продуктів деструкції. Для комплексів **39** і **40** втрата маси при першому ефекті добре узгоджується з

втратою кристалізаційної води (теоретичний зміст в обох випадках 6,9%). Для сполуки **41**, очевидно, не вся вода йде при порівняно низьких температурах, що, можливо, пов'язано з великою її кількістю (і наявністю більш міцних ВЗ). Залежно від комплексоутворювача термостабільність падає в ряді: $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Дані про спектри дифузного відбиття (СДВ) (табл. 5.2.4) для комплексів кобальту(II), **39** і ніколу(II), **40** узгоджуються з їхньою октаедричною будовою [124, 125].

Таблиця 5.2.4

Дані СДВ комплексів 5-сульфосаліцилатів нікелю(II) і кобальту(II) з фенілацетгідразидом

Сполука	λ , нм	ν , cm^{-1}	Віднесення
[Ni(Phz) ₃]HSSal·3H ₂ O (41)	576	17350	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$
	766	13050	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$
	856	11700	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
[Co(Phz) ₃]HSSal·3H ₂ O (40)	490	20400	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
	1744	5700	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$

Всі добути комплекси, на відміну від вихідного фенілгідразиду, виявляють люмінесцентні властивості. Найбільш яскраву люмінесценцію має комплекс **41** цинку з максимумом при 416 нм, що обумовлює блакитний колір випромінювання (рис. 5.11, крива 1). Спектри збудження люмінесценції (рис. 5.12) характеризуються широкими смугами в УФ області спектра з максимумами при 280-308 нм, які зміщуються батохромно в ряду Zn(II)-Ni(II)-Co(II). Для цинкового комплексу **41** положення максимуму (280 нм) збігається з таким для саліцилата натрію, що свідчить про визначальний внесок сульфосаліцилат-іона в люмінесценцію добутих сполук. Квантовий вихід комплексу **41**, вимірний відносним методом при порівнянні з люмінесцентним стандартом - саліцилатом натрію, склав 35,4% (табл. 5.2.5).

У комплексах Ni(II) (**40**) і Co(II) (**39**) 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 [153].

Таблиця 5.2.5

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

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

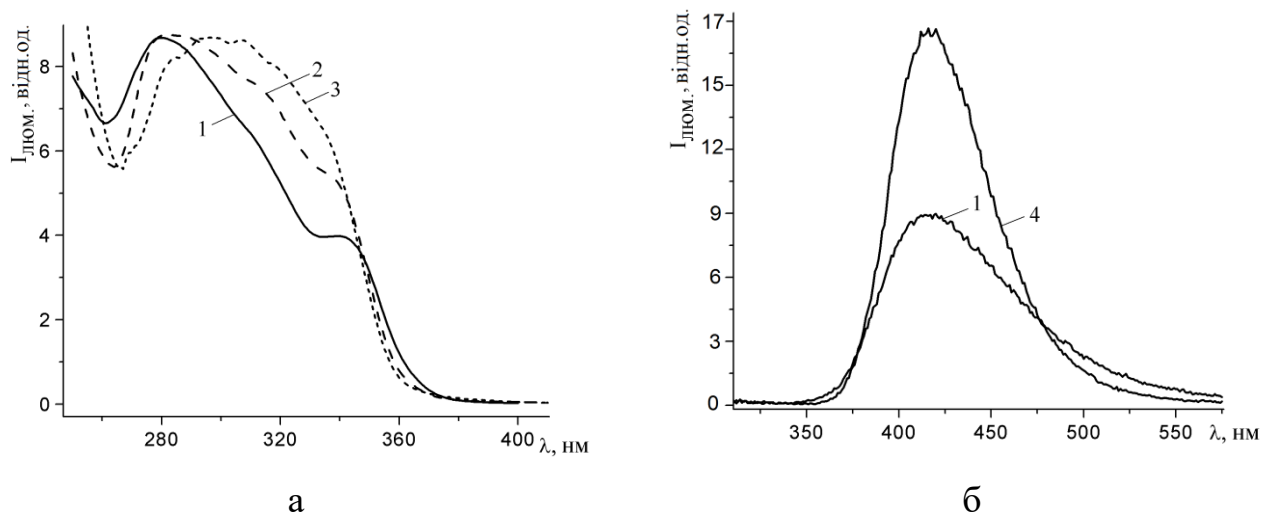


Рис. 5.10 – Спектри збудження (а, $\lambda_{\text{люм}} = 420$ нм) і люмінесценції (б, $\lambda_{\text{збудж}} = 290$ нм) комплексів [Zn(Phz)₃]HSSal·6H₂O (1), [Ni(Phz)₃]HSSal·3H₂O (2), [Co(Phz)₃]HSSal·3H₂O (3) і саліцилату натрію (4)

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) (**40**) інтенсивність випромінювання в 7,7 разів перевищує таку для сполуки Co(II) (**39**). Як видно з рис. 3.7 а, максимум люмінесценції комплексу Ni(II) (**40**) 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), навпроти, спостерігається значне перекривання смуги люмінесценції і ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ переходу Co(II) з максимумом при 490 нм (рис. 5.11). Таким чином, для нікелевого комплексу **40** зареєстрована люмінесценція з квантовим виходом 2,4%, тоді як значення, отримане для кобальтового комплексу **39** (0,3%) свідчить про практично повне гасіння люмінесценції.

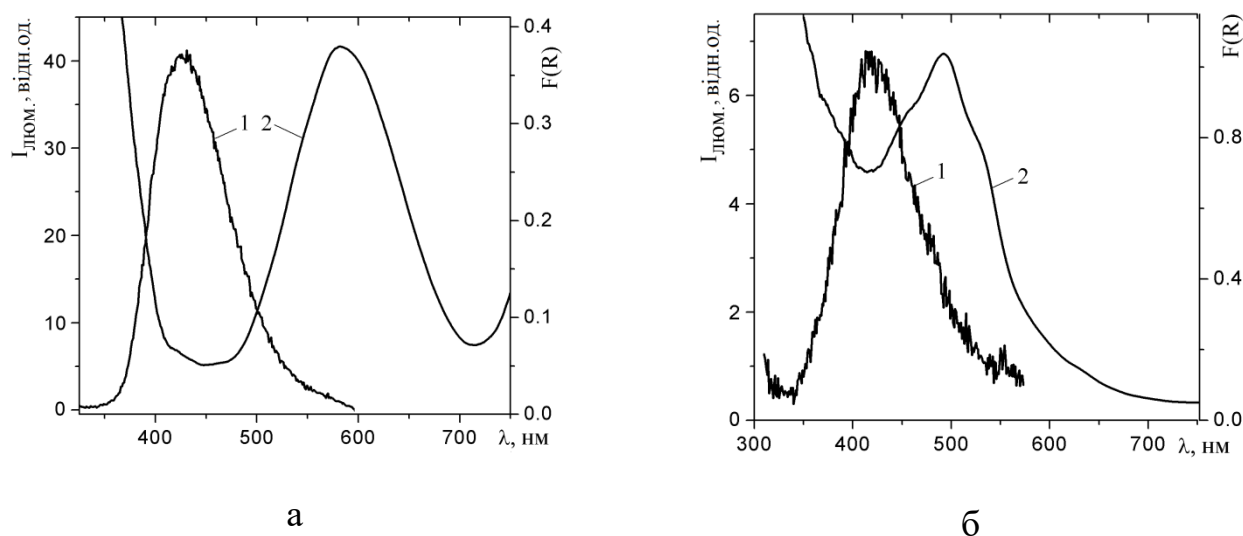


Рис. 5.11. – Спектри люмінесценції (1) і дифузного відбиття (2) комплексів $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) і $[\text{Co}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б)

5.3. Координаційні сполуки саліцилатів та 5-сульфосаліцилатів 3d-металів з ізонікотингідрозидом

Комплекси синтезували аналогічно відповідним комплексам з бензгідрозидом. Результати хімічного аналізу синтезованих комплексів представлені у табл. 5.3.1.

Як впливає з результатів хімічного аналізу, комплекси складу метал: ізонікотингідрозид 1: 1 реалізуються для саліцилатів ніколу (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

Таблиця 5.3.1

Результати хімічного аналізу і колір продуктів взаємодії, саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з ізонікотінгідразидом

№ п/п	Сполука	М, %		N, %		Колір	Температура початку розкладу, °С
		знайдено	розраховано	знайдено	розраховано		
43	$[\text{Ni}(\text{Inh})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Sal}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,0	14,6	10,7	10,4	бузковий	140 (екзоефект)
44	$[\text{Ni}(\text{Inh})_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$	8,0	7,7	10,9	11,0	бузковий	130 (ендоефект)
45	$[\text{Co}(\text{Inh})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Sal}$	14,2	14,6	10,5	10,4	рожевий	130 (ендоефект)
46	$[\text{Co}(\text{Inh})(\text{H}_2\text{SSal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,7	8,4	6,1	6,0	рожевий	310 (екзоефект)
47	$[\text{Zn}(\text{Inh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Sal}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,1	11,9	15,8	15,4	білий	150 (ендоефект)
48	$[\text{Zn}(\text{Inh})(\text{H}_2\text{SSal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,1	9,2	5,8	5,9	білий	130 (ендоефект)

сполуки, за винятком сульфосаліцилатного комплексу ніколу (II), містять зв'язану воду.

У спектрах добутих комплексів з ізонікотингідрозидом ці смуги збільшують свою частоту на 15-22 cm^{-1} . Смуги $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\delta(\text{CH})$ саліцилат-аніону збігаються з відповідними смугами ліганда, а смуги $\delta(\text{OH})$ зникають, що підтверджує відсутність О-Н груп в саліцилат-аніонних комплексів, тобто свідчить на користь їх двічі депротонованої форми.

В таблиці 5.3.2 надані результати ІЧ спектроскопічного дослідження вихідних речовин та комплексів. Віднесення смуг в ІЧ спектрах ізонікотингідрозиду та його комплексів з саліцилатами та 5-сульфосаліцилатами 3d-металів (табл. 2) зроблено на підставі даних [38, 42, 131]. У спектрах синтезованих сполук у порівнянні зі спектром вихідного ізонікотингідрозиду відбувається зниження частоти смуги валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$. Смуги поглинання, в які вносять вклад у валентні коливання $\nu(\text{CN})$, підвищують свою частоту. Валентні коливання $\nu(\text{NH})$ виявляються при більш низьких частотах, а деформаційні коливання $\delta(\text{NH}_2)$ не проявляються у вигляді окремих смуг, як це було в спектрі ліганда. Така зміна смуг поглинання, очевидно, свідчить на користь бідентатної координації ізонікотингідрозиду через оксиген і нітроген гідрозидної групи [154]. Гетероциклічний атом нітрогену не бере участі у зв'язуванні з металами, про що свідчить зміна смуг поглинання піридинового кільця. Смуги $\nu_{\text{кільця}}$ в області частот близько 1600 cm^{-1} знижуються, тоді як при координації через нітроген гетероциклу вони повинні підвищуватися, як, наприклад, раніше було показано на прикладі нікотинамідних комплексів ряду валерат і бензоат 3d-металів [57, 58, 64, 72]. Смуги пульсаційних коливань гетерокільця близько 1000 cm^{-1} залишаються майже незмінними.

Для синтезованих нами ізонікотингідрозидних комплексів саліцилатів ніколу(II), кобальту (II) і цинку величини $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ є або негативними, або позитивними, але невеликими за абсолютною величиною. Швидше за все, це

Дані ІЧ спектрів ізонікотингідрозиду, саліцилатів і 5-сульфосаліцилатів 3d-металів і продуктів їх взаємодії

Сполука	Частота смуг поглинання (cm^{-1}) ізонікотингідрозиду та карбоксилат - аніонів	Частота смуг поглинання (cm^{-1}) групи COO^-			
		ν_{as} COO^-	ν_{s} COO^-	$\Delta\nu$ COO^-	$\Delta\Delta\nu$ COO^-
Ni(Inh)Sal·4H ₂ O (43)	3240, 3124 ($\nu(\text{NH})$), 1659 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1531 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1485 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1440 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1369, 1219 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1255 ($\nu(\text{C}-\text{O})$ саліцилату), 1138 ($\nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1050, 1000, 910, 856 ($\nu_{\text{пульс.кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 764 ($\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$), 702 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 610 ($\delta(\text{H}_2\text{O})$)	1616	1485	131	-41
Ni(Inh) ₂ (H ₂ SSal) ₂ (44)	3428 ($\nu(\text{OH})$), 3283 ($\nu(\text{NH})$), 1657 с. ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1631 ($\delta(\text{NH}_2)$), 1606 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1551 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1502 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1480 ($\nu(\text{C}=\text{C})$ (аром.цикл)), 1420 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1373, 1219 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1155 ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$), 1124 ($\nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1078, 1031 ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$), 907, 849 ($\nu_{\text{пульс.кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 756 ($\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$), 697 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 674 $\nu(\text{S}-\text{O})$				

Co(Inh)Sal·4H ₂ O (45)	3240, 3171 ($\nu(\text{NH})$), 1663 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1600 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1551 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1470 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1440 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1340, 1207 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1250 ($\nu(\text{C-O})$ саліцилату), 1134 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1060, 1035, 1020, 1000, 890, 850 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 756 ($\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$), 694, 652 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 620 ($\delta(\text{H}_2\text{O})$)	1551	1404	147	-22
Co(Inh) (H ₂ SSal) ₂ ·4H ₂ O (46)	3440 ($\nu(\text{OH})$), 3300, 3239 ($\nu(\text{NH})$), 1654 с. ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1636 ($\delta(\text{NH}_2)$), 1590 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1552 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1482 ($\nu(\text{C}=\text{C})$ (аром.цикл)), 1424 ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1379, 1211 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1161 ($\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$), 1125 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1087, 1033 ($\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$), 897, 853 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 758 ($\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$), 704 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 673 $\nu(\text{S-O})$				
Zn(Inh) ₂ Sal·4H ₂ O (47)	3190, 3000, 2878 ($\nu(\text{NH})$), 1651 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1590 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1570 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1450 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1358, 1254 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1254 ($\nu(\text{C-O})$ саліцилату), 1204, 1130 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1060, 1025, 1010, 1000, 903, 856 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 756 ($\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$), 690, 660 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$), 550 ($\delta(\text{H}_2\text{O})$)	1570	1392	178	11

Кінець таблиці 5.3.2.

<p>Zn(Inh) (H₂SSal)₂·4H₂O (48)</p>	<p>3440 (ν(OH)), 3298, 3235 (ν(NH)), 1653 с. (ν(C=O)), 1636 (δ(NH₂)), 1591 (ν_{кольца}), 1553 (ν_{кольца} + ν(CC)), 1482 (ν(C=C) (аром.цикл)), 1421 (ν(CC) + ν(CN)), 1380, 1212 (ν(CN) + δ(NH₂) + (δ(CCH))), 1164 (ν_{ас}(SO₂)), 1126 (ν(N-N) + τ(NH₂) + δ(CCH)), 1086, 1034 (ν_s(SO₂)), 901, 854 (ν_{пульс. кольца} + ρ(NH₂) + τ(NH₂)), 758 (ρ(CCH) + δ(CCH)), 703 (δ(CNH) + δ(CCC)), 674 ν(S-O)</p>				
---	--	--	--	--	--

Примітка. Тут і далі нумерація комплексів відповідає таблиці 5.1.

відповідає підвищенню симетрії карбоксилат-аніонів (при негативних $\Delta\Delta\nu$ (COO^-)) або малому зміні симетрії (при невеликих позитивних $\Delta\Delta\nu$ (COO^-)), пов'язаних з витісненням карбоксилат-аніонів в зовнішню сферу комплексів.

В ІЧ спектрі вільної саліцилової кислоти крім смуг, характерних для карбоксильної групи, виявляються також смуги поглинання $\nu(\text{C}=\text{C})$ в ароматичному циклі при 1445 см^{-1} , $\delta(\text{OH})$ при 1296 см^{-1} , $\nu(\text{CO})$ при 1249 см^{-1} і $\delta(\text{CH})$ (позаплощинні деформаційні) при 760 см^{-1} [145, 155]. Смуги близько 1200 см^{-1} відповідають валентним коливанням $\nu(\text{CO})$ спиртової групи, зв'язаної з бензиновим кільцем. Віднесення смуг поглинання, пов'язаних з коливаннями 5-сульфосаліцилат-аніону, зроблено з урахуванням даних [113]. У порівнянні із ІЧ спектром вільної 5-сульфосаліцилової кислоти у спектрах всіх синтезованих координаційних сполук смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ знижується не більше ніж на 18 см^{-1} . Якби відбувалося відщеплення протона від карбоксильної групи, це мало б призвести до рівноцінності карбоксильних атомів кисню зі зникненням смуги карбонільного поглинання і появи при набагато нижчих частотах двох нових смуг, що відповідають антисиметричним і симетричним коливанням групи COO^- [102, 156]. Отже, поведінка смуги карбонільного поглинання в даному випадку узгоджується з відсутністю депротонування групи COOH . Незначно змінюються у всіх випадках і смуги $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматичного циклу. Помітні зміни стосуються смуг поглинання групи SO_3H . Частоти коливань $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ при переході від вільної 5-сульфосаліцилової кислоти до координаційних сполук знижуються на $8\text{-}23 \text{ см}^{-1}$. Для $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ в ІЧ спектрах усіх комплексів проявляються по дві смуги проти трьох смуг для вільної 5-сульфосаліцилової кислоти. Зменшення числа смуг поглинання, пов'язаних із симетричними коливаннями сульфогруп, швидше за все, зумовлено підвищенням її симетрії, причиною чого, очевидно, є депротонування групи SO_3H . Таким чином, ІЧ спектри узгоджуються з тією формою, в якій 5-сульфосаліцилат-аніон присутній у складі отриманого комплексу, а саме, у вигляді монодепротонованого по сульфогрупі.

Дані спектроскопії дифузного відбиття для комплексів ніколу (II) і кобальту (II) представлені в таблиці 5.3.3. Аналіз положення смуг дозволяє припустити

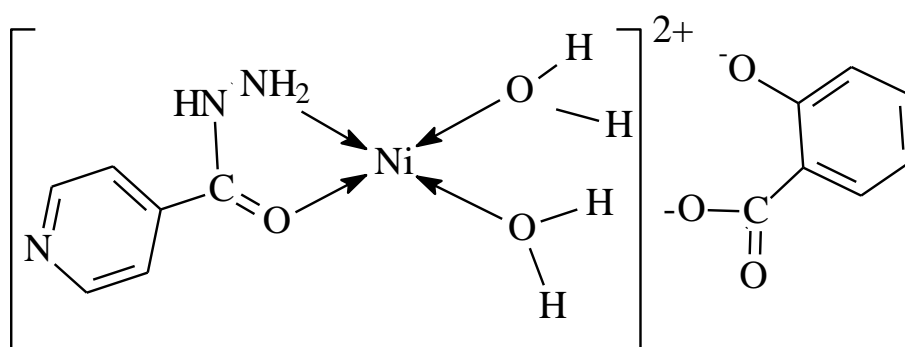
тетраедричну будову для комплексів ніколу (II) і октаедричну для комплексів кобальту (II) [124, 125].

Таблиця 5.3.3

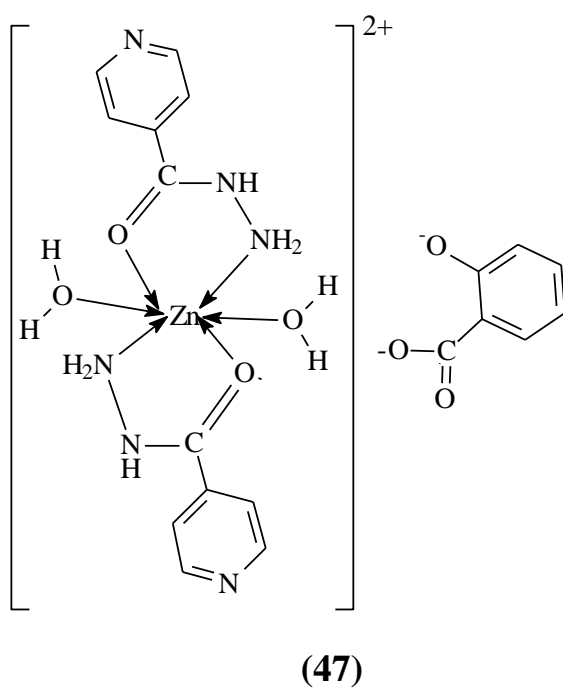
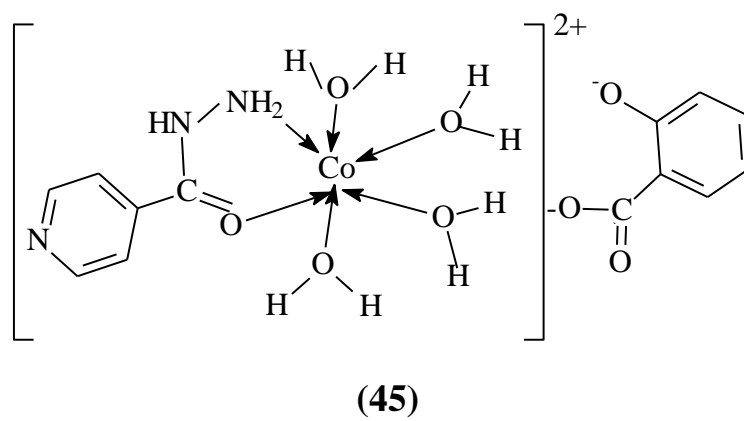
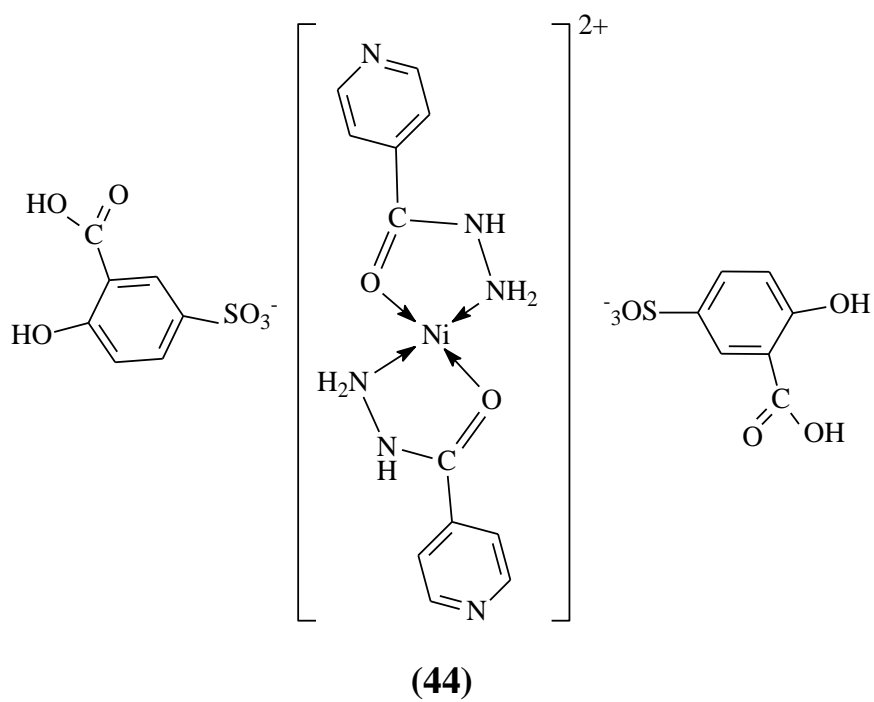
Дані спектрів дифузного відбиття комплексів саліцилатів та сульфосаліцилатів 3d-металів з ізонікотингідрозидом

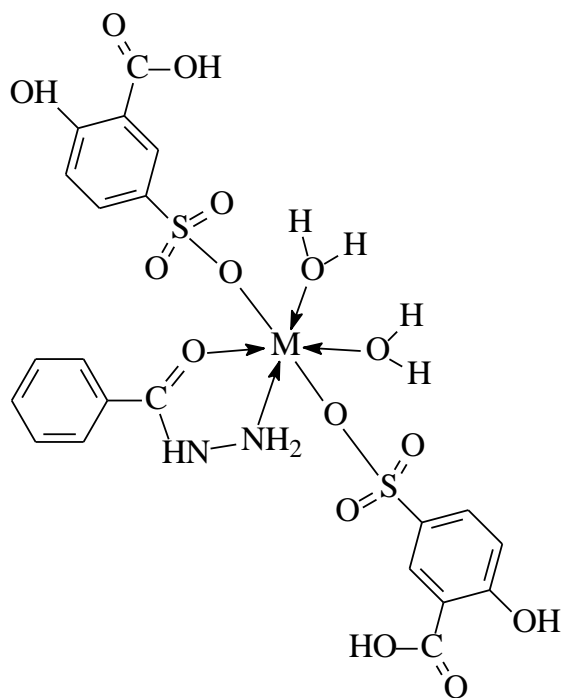
Сполука	ν , cm^{-1}	Віднесення
Ni(Inh)Sal·4H ₂ O (43)	18020	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$
	11170	${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$
	4140	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$
Ni(Inh) ₂ (H ₂ SSal) ₂ (44)	17860	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$
	10870	${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$
	4150	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$
Co(Inh)Sal·4H ₂ O (45)	20360	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	5200	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
Co(Inh) (H ₂ SSal) ₂ ·4H ₂ O (46)	20410	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	5210	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$

На основі проведеного дослідження можна запропонувати таку будову синтезованих комплексів:



(43)





M = Co, Zn (**46**; **48**)

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Представлені методики синтезу та вперше синтезовані координаційні сполуки саліцилатів та 5-сульфосаліцилатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з бензгідразидом та ізонікотингідразидом; 5-сульфосаліцилатів кобальту(II), ніколу(II) і цинку з фенілацетгідразидом (всього 16 нових сполук).
2. Методом рентгеноструктурного аналізу визначені структури 4 синтезованих сполук: $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$, $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$, $[\text{Ni}(\text{PhG})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
3. Встановлено, що комплекс малонату купруму(II) з фенілацетгідразидом складається з двох координаційних сфер за участю купруму, решта комплексів містять комплексні катіони за участю металу і гідразиду та зовнішньосферні карбоксилат-аніони.
4. Всі гідразиди є бідентатними та координуються з металами через кисень та гідразиновий нітроген з утворенням 5-членного хелатного циклу.
5. Переважним координаційним числом у гідразидних комплексів є 6 з октаедричною будовою, КЧ 4 проявляється лише у комплексах малонату купруму(II) з фенілацетгідразидом та купруму(II) з саліцилгідразидом, фталату цинку з бензгідразидом та валерату ніколу(II) з саліцилгідразидом.
6. Виявлені люмінесцентні властивості у комплексів сульфосаліцилатів з фенілацетгідразидом.

6. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КАРБОКСИЛАТІВ КУПРУМУ(II) З БЕНЗГІДРАЗИДОМ ТА ІЗОНІКОТИНГІДРАЗИДОМ [157]

При взаємодії з гідрозидами солей купруму(II) можливе утворення комплексів Cu^{2+} , Cu^+ , а також сполук, які одночасно містять купрум в різних ступенях окислення. Склад і будова продуктів взаємодії залежать від природи аніону солі купруму, співвідношення вихідних реагентів і температури [158]. Однак всі дослідження взаємодії солей купруму (II) з бензгідразидом та ізонікотингідразидом обмежувалися лише вивченням неорганічних аніонів, з карбоксилатом описаний лише ацетат [3].

Усі комплекси, крім **51**, добували дією відповідної солі купруму(II) на водний розчин ліганда, що було детальніше описано у попередніх розділах для інших металів з відповідними лігандами і аніонами. Сполуку **51** добували аналогічно іншим 5-сульфосаліцилатним комплексам 3d-металів з бензгідразидом, що приведено в розділі 5.1.

Синтезувати за такими методиками комплекс валерату купруму(II) з бензгідразидом та ізонікотингідразидом не вдалося. Утворений спочатку комплекс піддається окисно-відновній взаємодії за рахунок окислювальних властивостей купруму(II) та відновних властивостей гідразинового фрагмента, що призводить до утворення неоднорідного продукту червоно-бурого кольору, що характерно для сполук купруму(I). Очевидно, відбувається реакція, подібна до використовуваної для ідентифікації ізонікотингідразиду у фармацевтичній практиці [159]. Отже, можна припустити, що арилкарбоксилат-аніони підвищують стійкість гідразидної групи ліганда до окислення купрумом(II).

Результати хімічного аналізу продуктів взаємодії арилкарбоксилатів купруму(II) з бензгідразидом та ізонікотингідразидом представлені в табл. 6.1. Як видно з результатів хімічного аналізу, для купрум(II) саліцилату з бензгідразидом та купрум(II) бензоату з ізонікотингідразидом виділяються комплекси складу 1: 1, для фталату і 5-сульфосаліцилату з бензгідразидом - 1: 2.

Результати хімічного аналізу і колір продуктів взаємодії арилкарбоксилатів міді(II) з гідразидами

№ п/п	Сполука	М, %		N, %		Колір
		знайдено	розрах.	знайдено	розрах.	
49	[Cu(Inh)(Benz) ₂]	14,1	14,4	9,7	9,5	синій
50	[Cu(Bhz) ₂]Pht·2H ₂ O	11,7	11,9	10,1	10,4	блакитний
51	[Cu(Bhz)(HSal) ₂]	13,6	13,5	6,3	5,9	зелений
52	[Cu(Bhz) ₂ (H ₂ SSal) ₂]	8,5	8,3	7,7	7,3	зелений

Будову сполуки **52** було визначено методом рентгеноструктурного аналізу, відповідні кристалографічні характеристики наведені у табл. А.21. Встановлено, що комплекс [Cu(Bhz)₂(H₂SSal)₂] ізоструктурний з відповідною сполукою цинку (рис. 6.1, довжини зв'язків та валентні кути наведені у табл. А.22).

Атом купруму знаходиться в октаедричному оточенні з двох атомів кисню та двох атомів нітрогену бензгідразиду та двох атомів кисню двох монодепротонованих сульфогруп 5-сульфосаліцилат-аніонів.

Аналіз ІЧ спектрів лігандів і продуктів їхньої взаємодії з арилкарбоксилатами купруму(II) (табл. 6.2), проведений з урахуванням літературних даних [2, 4, 12, 20, 25, 30], показує, що смуга валентних коливань групи C = O (амід I) в спектрах усіх трьох бензгідразидних комплексів зсувається в бік менших частот на 12-27 см⁻¹, що відповідає участі кисню в координації. Величина зниження частоти ν(C = O) для комплексу купрум(II) фталату з бензгідразидом близька до тієї, що спостерігалася в спектрі його комплексу з кобальт(II) малонатом, а для комплексів саліцилату і 5-сульфосаліцилату - в спектрі комплексу з нікол(II) хлоридом, структури яких були раніше встановлені нами методом РСА [121]. Частота смуг деформаційних коливань δ(NH₂) також знижується.

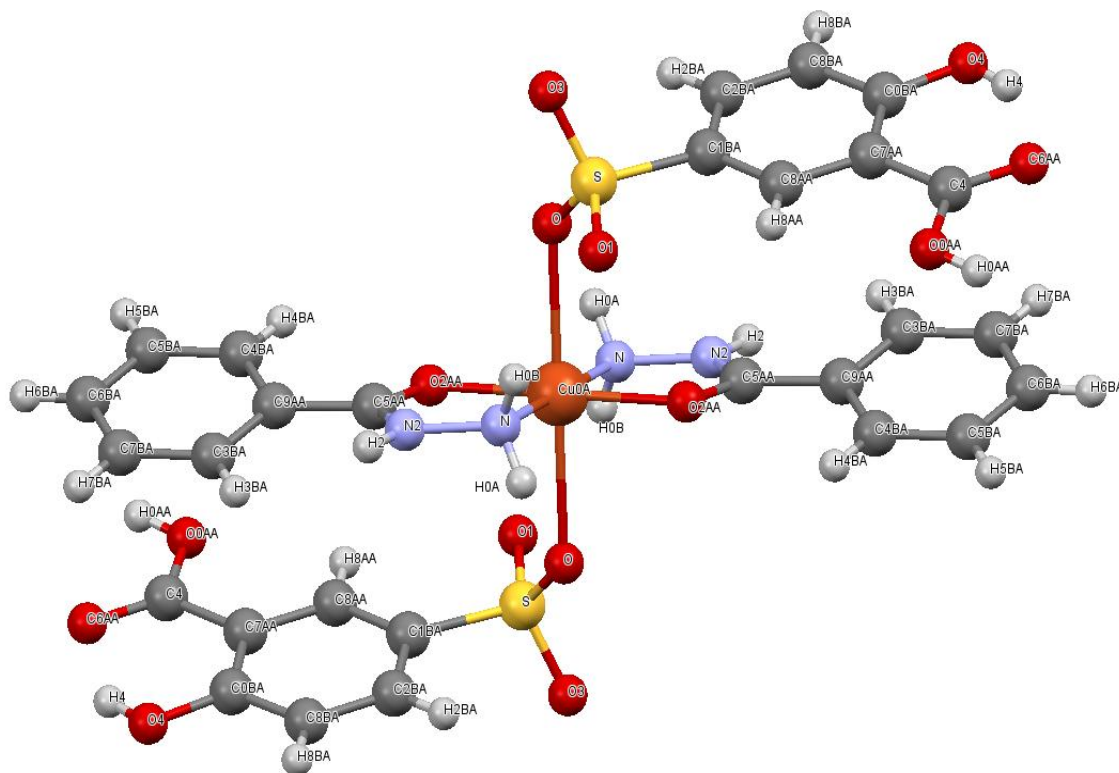


Рис. 6.1. Структура комплексу $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

Частота смуги валентних коливань зв'язків С-С ароматичного кільця бензгідразиду в результаті комплексоутворення змінюються незначно. Характер зрушень смуг поглинання бензгідразиду, що відбуваються внаслідок комплексоутворення, аналогічний тому, що спостерігалось для описаних в літературі комплексів, і відповідає його бідентатній координації через атоми оксигену та гідразинового нітрогену з утворенням п'ятичленного хелатного циклу. Згідно з даними РСА моногідрату купрум(II) фталату, викладеним в [160], в структурі фталат-іона є дві неоднаково пов'язані з купрумом карбоксильні групи: одна є містковою, що зв'язує два атоми купруму, а друга фактично займає одне координаційне місце, але пов'язана з двома атомами металу через один атом оксигену, зв'язаний з містковою молекулою води. Очевидно, цим зумовлено присутність в ІЧ-діапазоні $\text{CuPht}\cdot\text{H}_2\text{O}$ однієї смуги $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при 1530 см^{-1} і відразу двох смуг $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: при 1410 і 1350 см^{-1} . Отже, для вихідного купрум(II) фталату

Основні коливальні частоти (cm^{-1}) в ІЧ спектрах бензгідрзиду та його комплексів з карбоксилатами купруму(II)

Віднесення	[Cu(Bhz) ₂]Pht·2H ₂ O	[Cu(Bhz)(HSal) ₂]	[Cu(Bhz) ₂ (H ₂ SSal) ₂]
$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3423, 3063	3449, 3375, 3294, 3204, 3130, 3063	3446, 3314, 3161, 3059, 2879
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1650	1639	1635
$\delta(\text{NH}_2)$	1608	1614	1606
$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кільця	1582, 1553*, 1485, 1450	1553, 1506, 1479, 1464	1561*, 1475, 1446, 1432
$\omega(\text{NH}_2)$	1368, 1232	1385*, 1349, 1305	1349
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$	1208, 1140	1185, 1152, 1140	1156, 1123
$\nu_{\text{пульс.кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$	1043, 1025, 906, 898, 863	1079, 1043, 1027, 1003	1078, 1049*, 1029*
$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$	755	751	783
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$	703, 652	702, 692, 668, 626	707, 693, 655

Кінець таблиці 6.2

$\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$	574	565	536
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1553*	1595	1561*
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1409	1385*	1349
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	144	210	212
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ вих. сіль	1530	1606	
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ вих. сіль	1410, 1350	1473	
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ вих. сіль	120, 180	133	
$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$	24, -36	77	
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$			1233, 1203
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$			1049*, 1029* дуже с.

* В смугу вносять внесок коливання і бензгідрозиду, і аніонів

$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ має два значення: 120 і 180 cm^{-1} . Таким чином, і величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$, що представляє собою різницю величин $\nu(\text{COO}^-)$ змішанолігандних комплексу і вихідного карбоксилату, набуває два значення: одне позитивне і одне негативне. І позитивне, і негативне значення $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплексу купрум(II) фталату з бензгідрозидом невеликі. Отже, симетрія фталат-йона в комплексі мало відрізняється від такої у вихідному фталаті. Очевидно, це відповідає його витісненню в зовнішню сферу [161, 162].

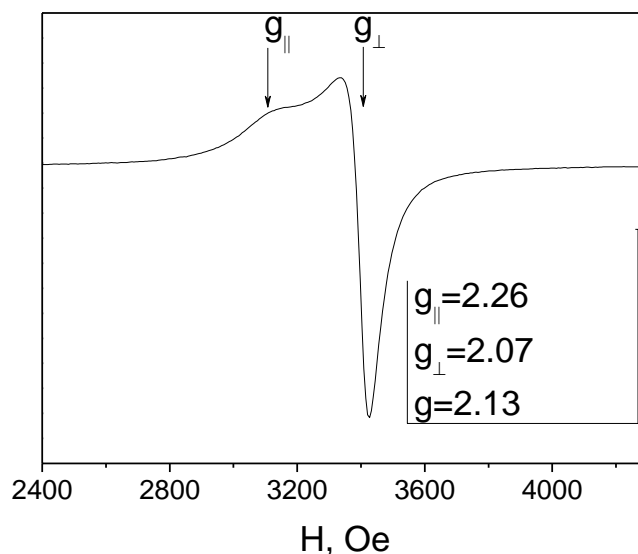
Величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для саліцилатного комплексу вище, ніж для фталатного, що дозволяє припускати внутрішньосферний монодентатний характер саліцилат-аніона. $\nu(\text{C}=\text{O})$, яка в ІЧ спектрі вільної 5-сульфосаліцилової кислоти проявляється при 1678 cm^{-1} , в спектрі добутого сульфосаліцилатного комплексу змінюється дуже мало (1674 cm^{-1}). Це узгоджується з відсутністю депротонування групи COOH . Смуги $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматичного циклу 5-сульфосаліцилату проявляються практично в тій самій області, що й аналогічні смуги бензенового кільця бензгідрозиду і також не зазнають значних змін при комплексоутворенні. Найбільші зміни стосуються смуг поглинання групи SO_3H . Смуги $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ у спектрі вільної 5-сульфосаліцилової кислоти проявляються при 1234, 1203, 1165, 1134 cm^{-1} , в спектрі комплексів їх число зменшується до двох. Зменшується з трьох до двох і число смуг $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ (1084, 1065, 1026 cm^{-1} у спектрі вільної кислоти). Зменшення числа смуг поглинання, пов'язаних з коливаннями сульфогрупи, швидше за все, зумовлено підвищенням її симетрії, причиною чого, очевидно, є депротонування групи SO_3H і координація з атомом металу.

Таким чином, ІЧ-спектри узгоджуються з тією формою, в якій 5-сульфосаліцилат-аніон присутній в складі отриманих комплексів, а саме у вигляді монодепротонованого по сульфогрупі внутрішньосферного протийона. Таким чином, при співвідношенні Cu:L 1:1 саліцилат-іон є внутрішньосферним, а при співвідношенні Cu:L 1:2 5-сульфосаліцилат внутрішньосферний, а фталат знаходиться в зовнішній сфері комплексів. Положення смуг в спектрах дифузного відбиття синтезованих речовин

($[\text{Cu}(\text{Bhz})_2]\text{Pht}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 15150, 5990 cm^{-1} , $[\text{Cu}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ - 14570, 5990, 4830 cm^{-1}) відповідає їх псевдотетраедричній будові [124, 125].

Для ізонікотингідрозидного комплексу купруму в ІЧ спектрі спостерігаються такі смуги за рахунок ліганда: 3295, 3067, 3029 ($\nu(\text{NH})$), 1630 ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1572 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1542 ($\nu_{\text{кільця}} + \nu(\text{CC})$), 1450 ($\nu_{\text{кільця}}$), 1425 пл. ($\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$), 1387*, 1282, 1234, 1221 ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}_2) + (\delta(\text{CCH}))$), 1184, 1170, 1128 ($\nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$), 1068, 1026, 994, 946, 860, 844 ($\nu_{\text{пульс. кільця}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$), 764 ($\rho(\text{CCH}) + (\delta(\text{CCH}))$), 716, 684 ($\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$). 506 ($\delta(\text{CCN}) + (\delta(\text{NCO}))$); а також $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ при 1625 cm^{-1} та $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$ при 1387 cm^{-1} ($\Delta\nu(\text{COO}^-)$ становить 238 cm^{-1} , а $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$ 81 cm^{-1} . По аналогії із комплексами кобальту та ніколу слід припустити бідентатну координацію ліганда та внутрішньосферну монодентатну координацію бензоат-аніона.

Щоб перевірити, що купрум лишається двовалентним, проведено дослідження сполук методом ЕПР. Спектри ЕПР (рис. 6.2) для всіх досліджуваних сполук характерні для магнітних йонів Cu^{2+} з одноосною анізотропією в полікристалічних зразках. g -Фактори уздовж осі анізотропії g_{\parallel} і перпендикулярно їй g_{\perp} представлені на рис. 6.2. Слід зазначити наявність надтонкого розщеплення у спектрі сполуки $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$. Оскільки два основних ізотопи купруму Cu^{63} і Cu^{65} мають ядра зі спіном 3/2, а магнітні моменти цих ядер дуже близькі, зємановська лінія розщеплюється на чотири лінії. Надтонка взаємодія у купруму уздовж осі анізотропії зазвичай набагато сильніша, ніж перпендикулярно їй. 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. З даних табл. 6.3 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 в 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

Рис. 6.2. Спектр ЕПР сполуки $[\text{Cu}(\text{Inh})\text{Benz})_2]$

Таблиця 6.3.

**Параметри спектрів ЕПР продуктів взаємодії арилкарбоксилатів
купруму(II) з бензгідразидом**

Сполука	$g_{ }$	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

$[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ - CuN_2O_4 , $[\text{Cu}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ - CuNO_3 . Очевидно, заміна нітрогену на більш електронегативний оксиген у хелатному вузлі призводить до зростання величини $g_{||}$.

Метод ЕПР не завжди дає однозначної відповіді 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. 6.3) добре описуються за допомогою закону Кюрі: $\chi = C/T$, що відповідає невзаємодіючим йонам. Константа C становила $0,430 \text{ (емс}\cdot\text{K)}/(\text{Е}\cdot\text{моль})$ для що відповідає g -фактору 2,14 для йонів зі спіном $1/2$ (d^9). 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 становить +2.

За даними термогравиметрії, всі синтезовані сполуки купруму розкладаються без плавлення, при цьому температури розкладання дорівнюють 120°C для $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2]\text{Pht}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100°C для $[\text{Cu}(\text{Bhz})(\text{HSal})_2]$ і 200°C для $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$. Окремого ефекту відщеплення води для комплексу $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2]\text{Pht}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не спостерігається, що, швидше за все, можна пояснити наявністю досить міцних водневих зв'язків. Нами методом РСА було

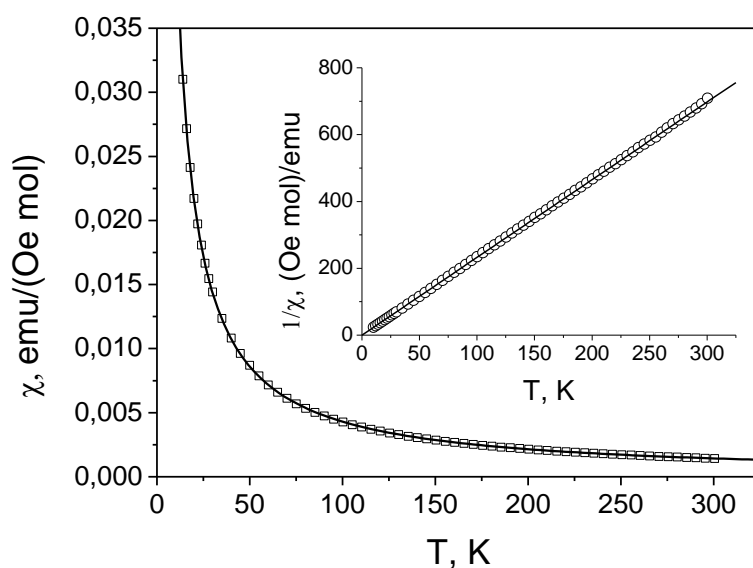
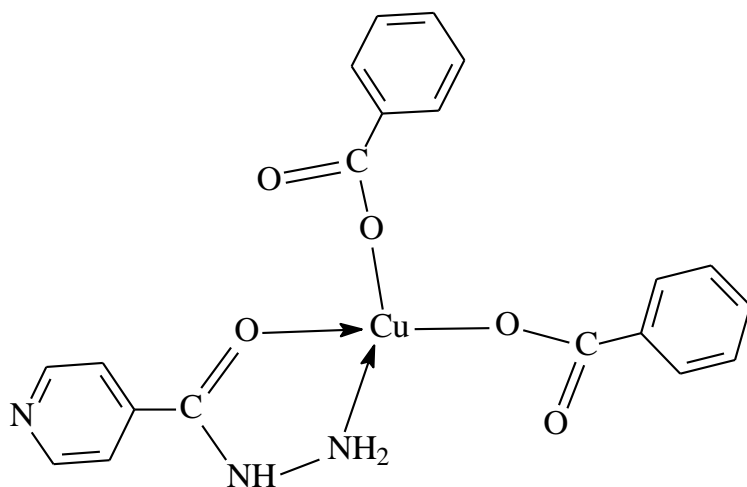


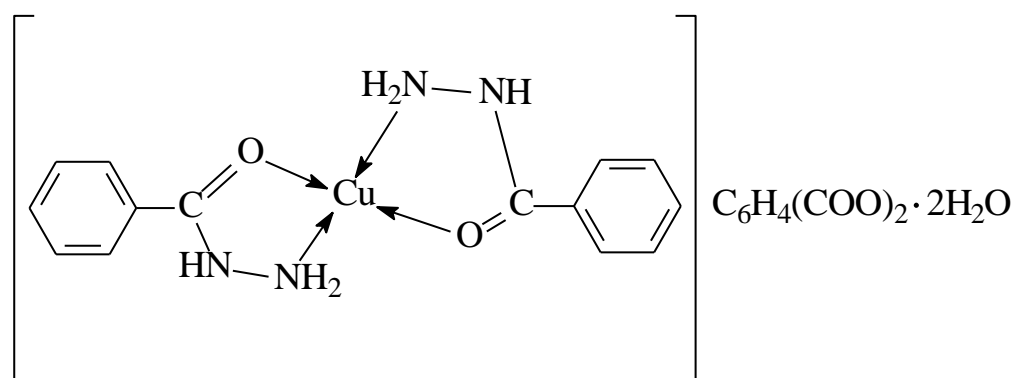
Рис. 6.3. Залежність магнітної сприйнятливості і зворотного магнітної сприйнятливості (на вставці) для сполуки $[\text{Cu}(\text{Inh})\text{Benz})_2]$. Суцільні лінії, проведені через дані - закон Кюрі.

доведено, що в комплексі $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ водневі зв'язки об'єднують молекули води, зовнішньосферні аніони і атоми нітрогену внутрішньосферних молекул бензгідрозиду [121]. Отже, арилкарбоксилатні аніони стабілізують двовалентний стан купруму в

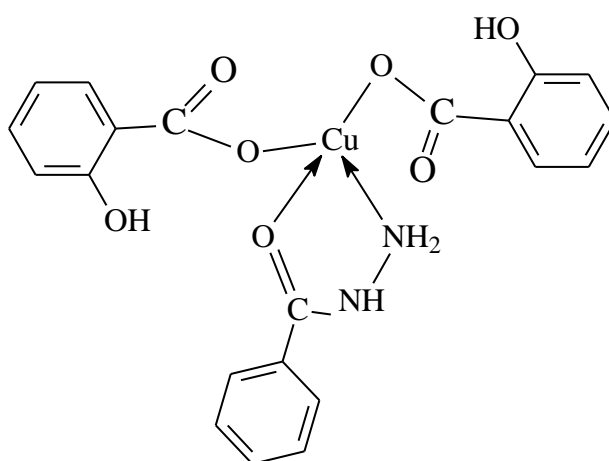
комплексах з вивченими гідрозидами, а комплексам слід приписати таку будову:



(49)



(50)



(51)

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

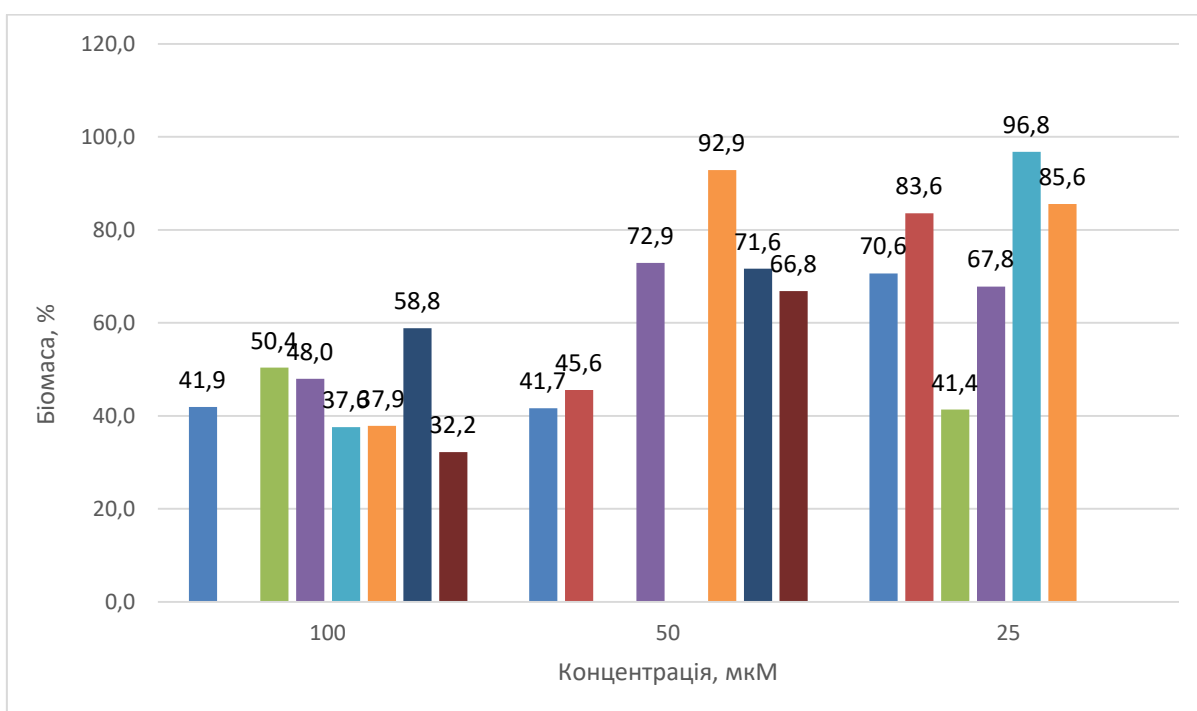
1. Наведені методики синтезу та вперше синтезовані координаційні сполуки купрум(II) бензоату з ізонікотингідразидом та о-фталату, саліцилату та 5-сульфосаліцилату купруму(II) з бензгідразидом (всього 4 нові сполуки).
2. Методом рентгеноструктурного аналізу визначено структуру сполуки: $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$.
3. Методами ЕПР та магнетохімії встановлено, що у всіх комплексах ступінь окислення купруму становить +2.
4. Всі гідразиди є бідентатними та координуються з металами через оксиген та гідразиновий нітроген з утворенням 5-членного хелатного циклу.
5. Усі аніони, крім о-фталату, входять у внутрішню сферу комплексу.

7. ВИВЧЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСІВ КАРБОКСИЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З БЕНЗГІДРАЗИДОМ

Можлива біологічна активність координаційних сполук, синтезованих та вивчених у даній роботі, була досліджена на комплексах кобальту(II) та ніколу(II) з бензгідразидом і 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.

Грампозитивні бактерії. Вплив комплексів на ріст тест-штаму *Staphylococcus aureus* представлено на діаграмі 1. Сполука **I** значно пригнічує ріст культури *Staphylococcus aureus* при двох концентраціях - 50 та 100 $\mu\text{моль/л}$, тоді як при розведенні 25 $\mu\text{моль/л}$ такий значний пригнічуючий ефект не зберігається. У випадку сполуки **II** зменшення біомаси наявне при 50 та 25 $\mu\text{моль/л}$, а при розведенні 100 $\mu\text{моль/л}$ спостерігається приріст біомаси. Таке явище можна пояснити тим, що дана сполука при такій концентрації може відігравати роль кофермента. Сполука **III** пригнічує ріст культури *Staphylococcus aureus* лише при концентраціях 100 та 25 $\mu\text{моль/л}$, причому при меншій з них досягається більший ефект. На прикладі комплексів **IV** і **V** (бензоати ніколу(II) з різним співвідношенням метал : ліганд) видно вплив різної стехіометрії на чутливість культури. Досліджуваний штам чутливіший до комплексу із меншим співвідношенням (1:2), оскільки в цьому випадку спостерігається пригнічення росту біомаси при усіх трьох розведеннях, тоді як комплекс 1:3 проявляє істотну активність лише при розведенні 100 $\mu\text{моль/л}$. Сполука **VI** ефективна до даного штаму у випадку максимальної концентрації, при подальшому розведенні

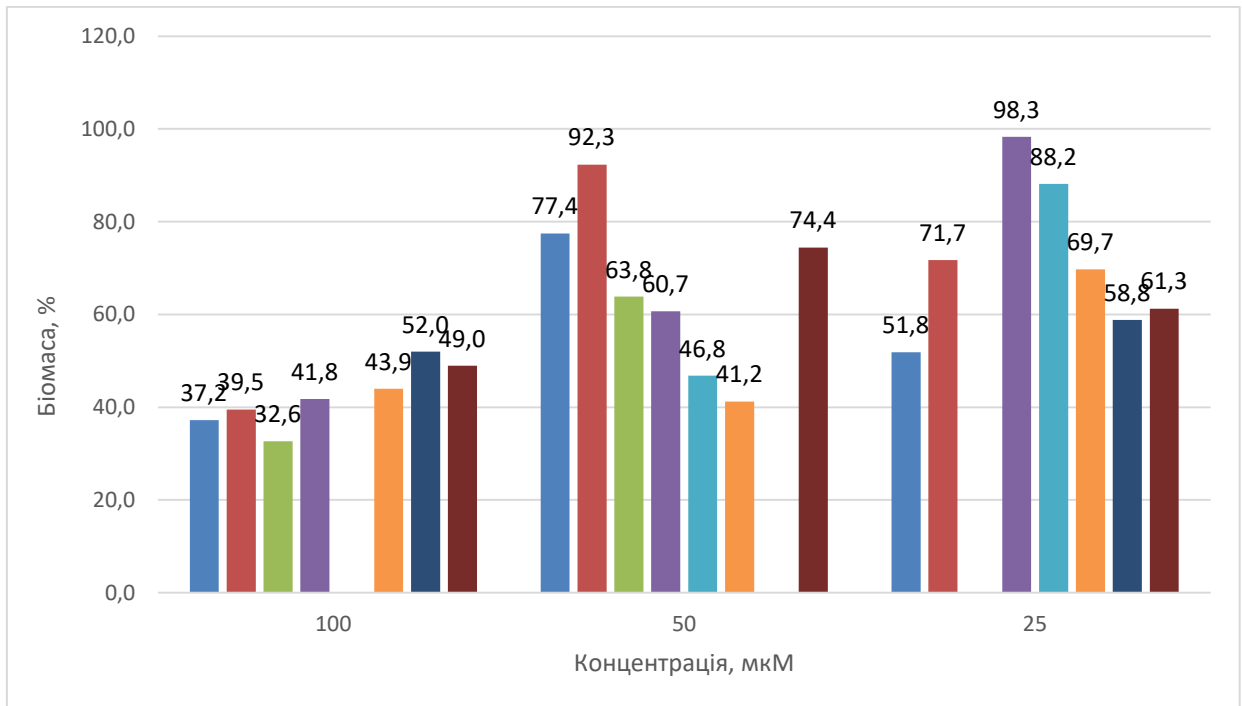
пригнічуючий ефект втрачається. Комплекс **VII** мало впливає на ріст досліджуваної культури, а **VIII** – при розведенні 100 $\mu\text{моль/л}$ максимально пригнічує ріст даного штаму порівняно з усіма іншими досліджуваними сполуками, але при зменшенні концентрації його вплив досить знижується. Загалом сполуки ніколу(II) більш ефективні, ніж комплекси кобальту(II) при максимальній концентрації (100 $\mu\text{моль/л}$), при зниженні вмісту комплексу пригнічуючий ефект послаблюється, тоді як комплекси кобальту(II) дещо зберігають свою активність.



Діаграма 1. Вплив сполук на ріст культури *Staphylococcus aureus*

Досліджувані речовини чинять більше пригнічення росту культури *Enterococcus faecalis* порівняно з попереднім штамом (діаграма 2). У випадку сполуки **I** спостерігається зниження біомаси при всіх досліджуваних концентраціях, причому при 100 та 25 $\mu\text{моль/л}$ досить значне. Комплекс **II** суттєво пригнічує ріст культури при мінімальному розведенні, в подальшому ефект послаблюється. Сполука **III** максимально пригнічує приріст біомаси *Enterococcus faecalis* серед усіх досліджуваних комплексів при концентрації 100 $\mu\text{моль/л}$ – 32,6% при розведенні 50 $\mu\text{моль/л}$ – майже вдвічі більший, а при 25 $\mu\text{моль/л}$ не впливає на ріст мікроорганізму. Такий ефект спостерігається і для речовини **IV**, тоді як комплекс **V** проявляє біологічну

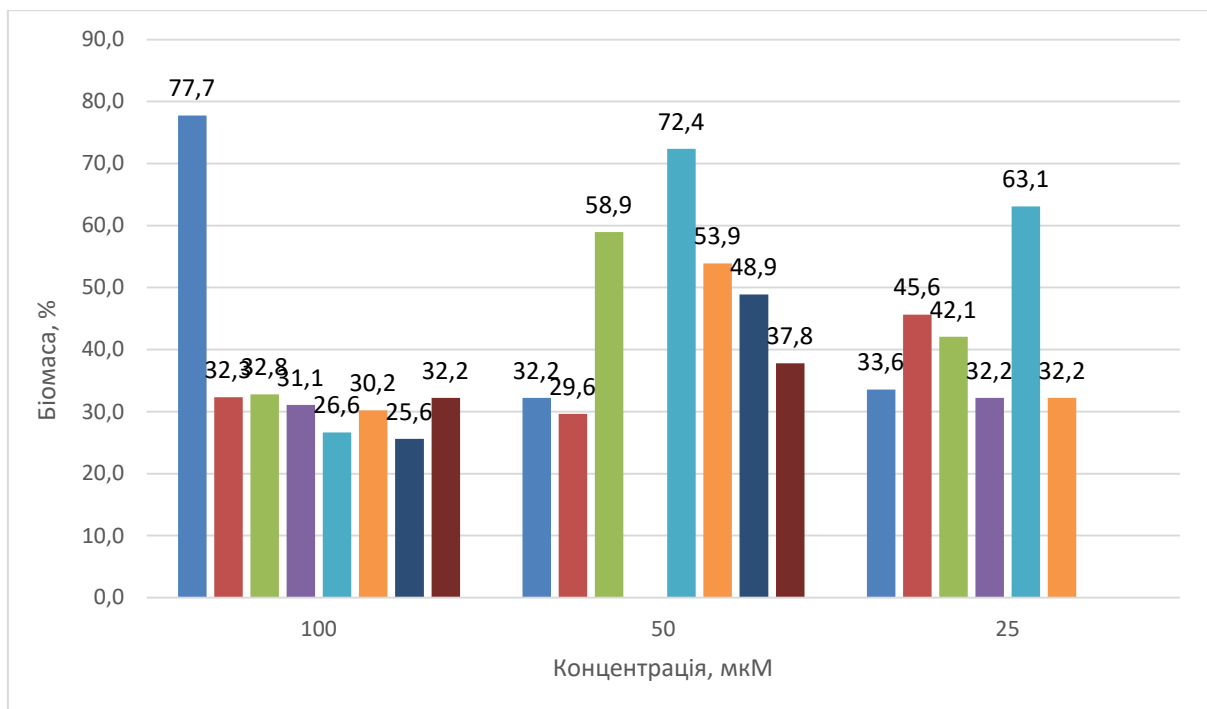
активність при більших розведеннях. Сполука **VI** добре подавляє ріст біомаси при всіх трьох досліджуваних концентраціях, хоча при 25 $\mu\text{моль/л}$ чутливість мікроорганізму дещо знижується. Комплекс **VII** пригнічує досліджуваний штам лише при максимальному і мінімальному розведеннях, причому результати збіжні, хоча при 50 $\mu\text{моль/л}$ не впливає на ріст культури. Мікроорганізм *Enterococcus faecalis* чутливий і до дії сполуки **VIII**, причому при усіх трьох розведеннях, хоча даний ефект не достатньо значний. Загалом усі комплекси проявляють біологічну активність до даного штаму, проте комплекси кобальту(II) більше пригнічують приріст біомаси, ніж комплекси ніколу(II) при концентраціях 100 і 50 $\mu\text{моль/л}$, хоча останні частково зберігають пригнічуючий вплив і при 25 $\mu\text{моль/л}$.



Діаграма 2. Вплив сполук на ріст культури *Enterococcus faecalis*

Суттєву біологічну активність досліджувані комплекси проявляють і до *Micrococcus luteus* (діаграма 3). Усі вони, крім сполуки **I**, ефективно пригнічують приріст біомаси цього штаму при концентрації 100 $\mu\text{моль/л}$, для деяких речовин такий ефект спостерігається і при більших розведеннях. Проте комплекс **I** проявляє суттєву активність до даного штаму при низьких концентраціях. Сполука **II** суттєво знижує приріст біомаси при всіх розведеннях, отже її можна вважати найефективнішою у даному випадку.

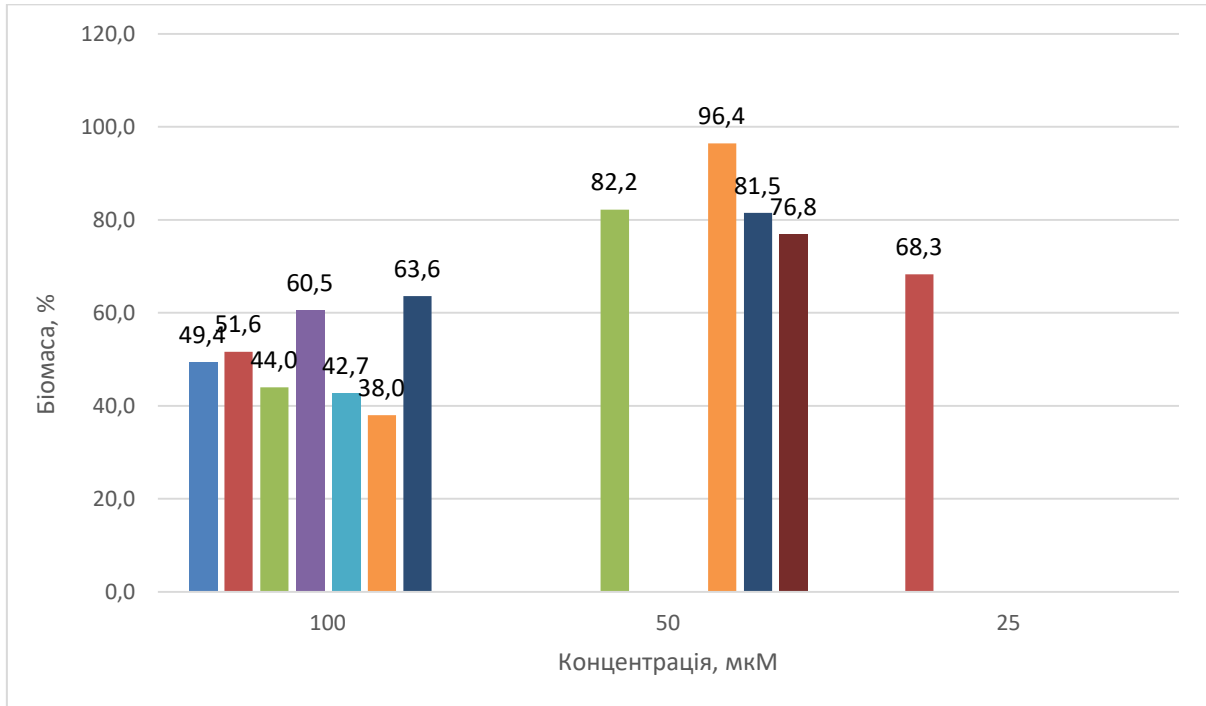
Сполука **III** дещо поступається в цьому відношенні, хоча також чинить значне пригнічення при трьох концентраціях. Сполука **IV** ефективна лише при максимальному і мінімальному розведенні, проте речовина **V** при концентрації 100 $\mu\text{моль/л}$ істотніше пригнічує приріст біомаси *Micrococcus luteus*, але при подальшому розведенні цей ефект значно послаблюється. Суттєву чутливість дана культура проявляє і до сполуки **VI**, причому при усіх розведеннях, хоча при 50 $\mu\text{моль/л}$ вона дещо знижується. Максимально з усіх досліджених сполук пригнічення росту культури спостерігається для сполуки **VII**, але лише при першому розведенні, при менших концентраціях такого ефекту не спостерігається. Значна активність спостерігається і для сполуки **VIII** при 100 і 50 $\mu\text{моль/л}$, а при 25 $\mu\text{моль/л}$ ця речовина не впливає на ріст культури. По відношенню до даного штаму сполуки обох металів проявляють значну біологічну активність, проте для бензоатного комплексу ніколу(II) спостерігається порівняно менший пригнічуючий ефект.



Діаграма 3. Вплив сполук на ріст культури *Micrococcus luteus*

Культура *Bacillus subtilis* проявляє меншу чутливість до дії досліджуваних сполук порівняно з іншими штамами граммпозитивних бактерій (діаграма 4). Усі сполуки, крім комплексу **VIII**, пригнічують збільшення її біомаси лише при максимальній концентрації комплексу, а при

більшому розведенні впливають неістотно. Сполука VIII майже не впливає на ріст культури при усіх досліджуваних концентраціях. А речовина VI проявляє найістотніше пригнічення при 100 $\mu\text{моль/л}$. З наведених даних випливає, що комплекси кобальту(II) проявляють більшу активність до даного штаму, ніж комплекси ніколу(II).

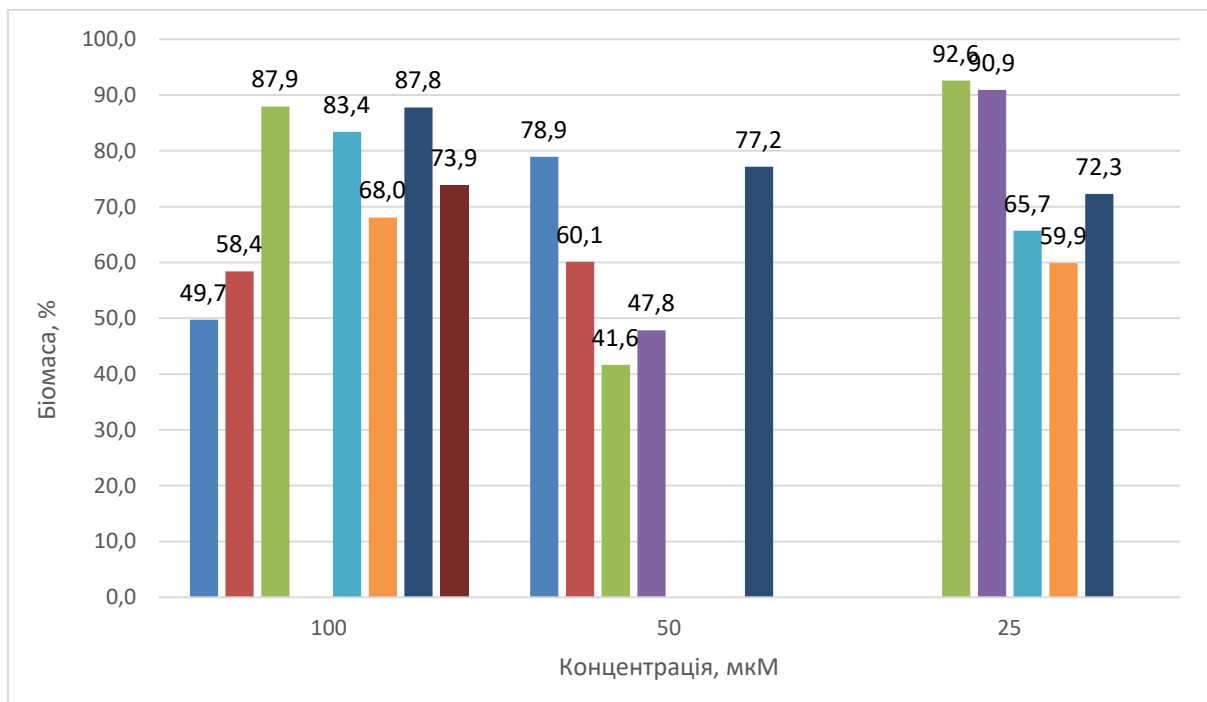


Діаграма 4. Вплив сполук на ріст культури *Bacillus subtilis*

Усі досліджувані мікроорганізми проявляють чутливість до дії приведених комплексів. Максимальну чутливість проявляє штам *Micrococcus luteus*, а мінімальну - *Bacillus subtilis*. Найбільше пригнічення росту біомаси спостерігається при концентрації 100 $\mu\text{моль/л}$ для більшості речовин. Можна вважати, що комплекси кобальту(II) проявляють більшу активність, ніж сполуки ніколу(II). Із двох бензоатних комплексів ніколу(II) з бензгідразидом більший вплив на ріст культур проявляє сполука зі співвідношенням метал : ліганд 1 : 2. Чутливість мікроорганізмів до дії досліджених сполук спадає в ряді: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.

Грамнегативні бактерії. Досліджувані речовини чинять пригнічуючий ефект на ріст культури *Escherichia coli* (діаграма 5). Досить добре знижує приріст біомаси даного штаму сполука I при мінімальному розведенні, але

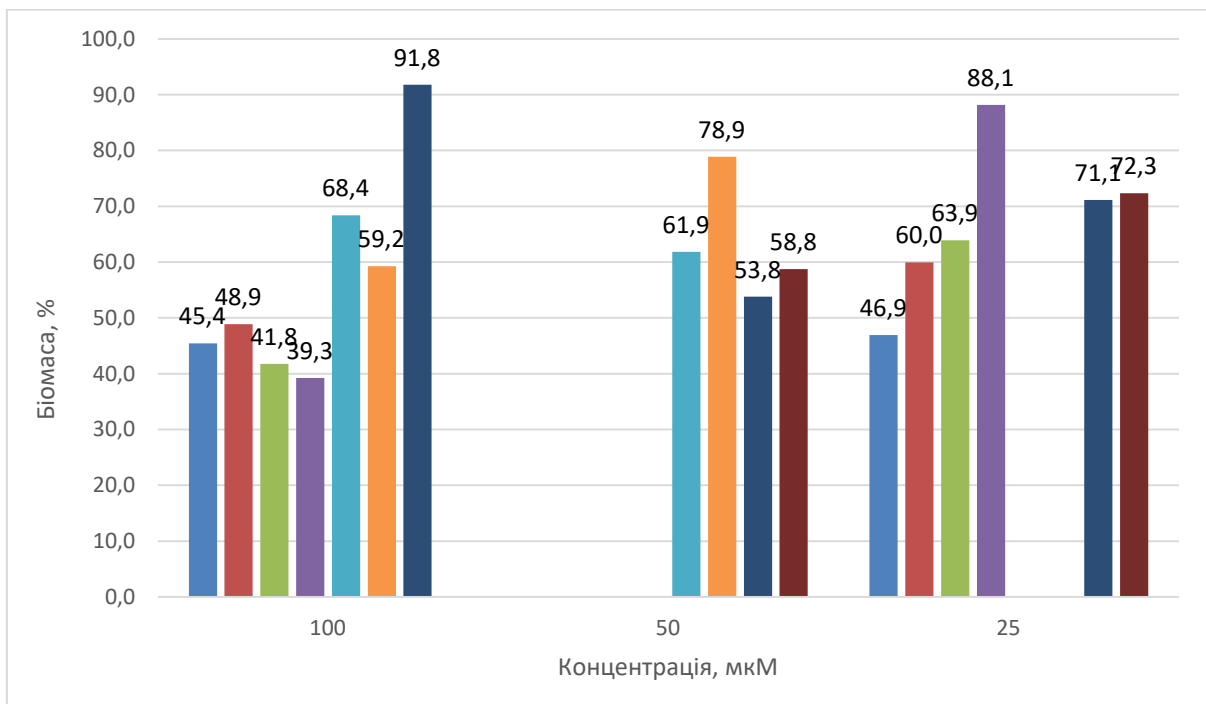
при подальшому розведенні такий вплив не досягається. Комплекс **II** проявляє відчутну активність при концентраціях 100 і 50 $\mu\text{моль/л}$, а при 25 $\mu\text{моль/л}$ не впливає на ріст культури. Речовини **III** і **IV** істотно пригнічують ріст штаму тільки при 50 $\mu\text{моль/л}$, при чому у випадку сполуки **III** спостерігається максимальне пригнічення, але при інших розведеннях не проявляють істотну активність. А комплекси **V** і **VI** навпаки, ефективні при найбільшій і найменшій концентрації. Культура *Escherichia coli* не проявляє достатню чутливість до дії сполук **VII** і **VIII** при всіх розведеннях. По відношенню до даного штаму більшу активність проявляють комплекси кобальту (**II**), а сульфосаліцилатні комплекси обох металів частково зберігають пригнічуючий ефект при усіх досліджуваних розведеннях.



Діаграма 5. Вплив сполук на ріст культури *Escherichia coli*

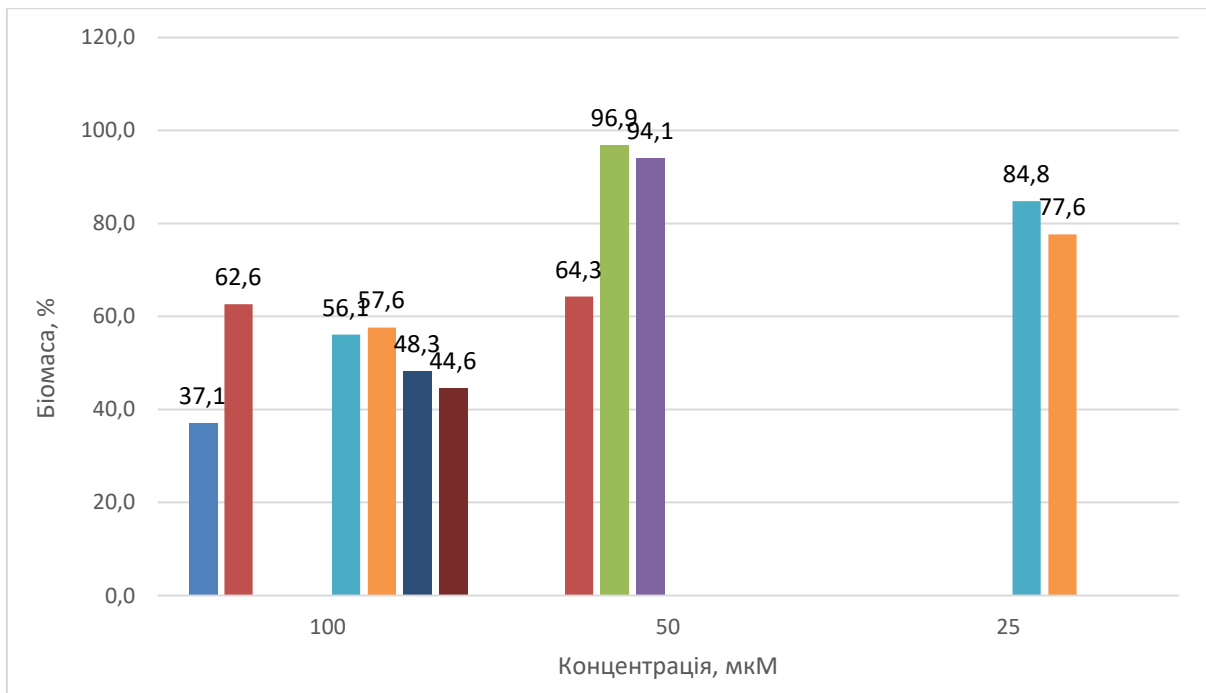
Досить хорошу антимікробну активність проявляють більшість комплексів і до штаму *Proteus vulgaris* (діаграма 6). Досліджувані сполуки кобальту (**II**), речовини **I**, **II** і **III** добре пригнічують ріст біомаси цієї культури при концентрації 100 і 25 $\mu\text{моль/л}$, тоді як при 50 $\mu\text{моль/л}$ не впливають на її ріст. Комплекс **IV** більш активний за речовину **V** при розведенні 100 $\mu\text{моль/л}$, хоча **V** зберігає свою активність і при 50 $\mu\text{моль/л}$. Культура проявляє чутливість до сполуки **VI** тільки при максимальній

концентрації, при більшому розведенні її ефект послаблюється і зникає. Досить специфічно впливає на приріст біомаси речовина **VII**. При максимальній концентрації проявляє незначну активність до даного штаму, однак при 50 $\mu\text{моль/л}$ суттєво пригнічує ріст культури, але при 25 $\mu\text{моль/л}$ цей ефект знову послаблюється. Досить схожа картина спостерігається і для комплексу **VIII**. В загальному сполуки кобальту (II) проявляють більшу активність до даного штаму при концентраціях 100 і 25 $\mu\text{моль/л}$, тоді як сполуки ніколу(II) більш активні при 50 $\mu\text{моль/л}$.



Діаграма 6. Вплив сполук на ріст культури *Proteus vulgaris*

Досліджувані комплекси пригнічують ріст культури *Pseudomonas aeruginosa* (діаграма 7) в основному при максимальній концентрації крім сполук III і IV, які не впливають на ріст штаму при усіх розведеннях. Речовина I максимально пригнічує приріст біомаси при 100 $\mu\text{моль/л}$, при менших концентраціях такий вплив не спостерігається. Сполука II зберігає відносно хорошу активність при 100 і 50 $\mu\text{моль/л}$ зі збіжними результатами. Комплекси V, VI, VII і VIII пригнічують ріст культури *Pseudomonas aeruginosa* тільки при мінімальному розведенні.



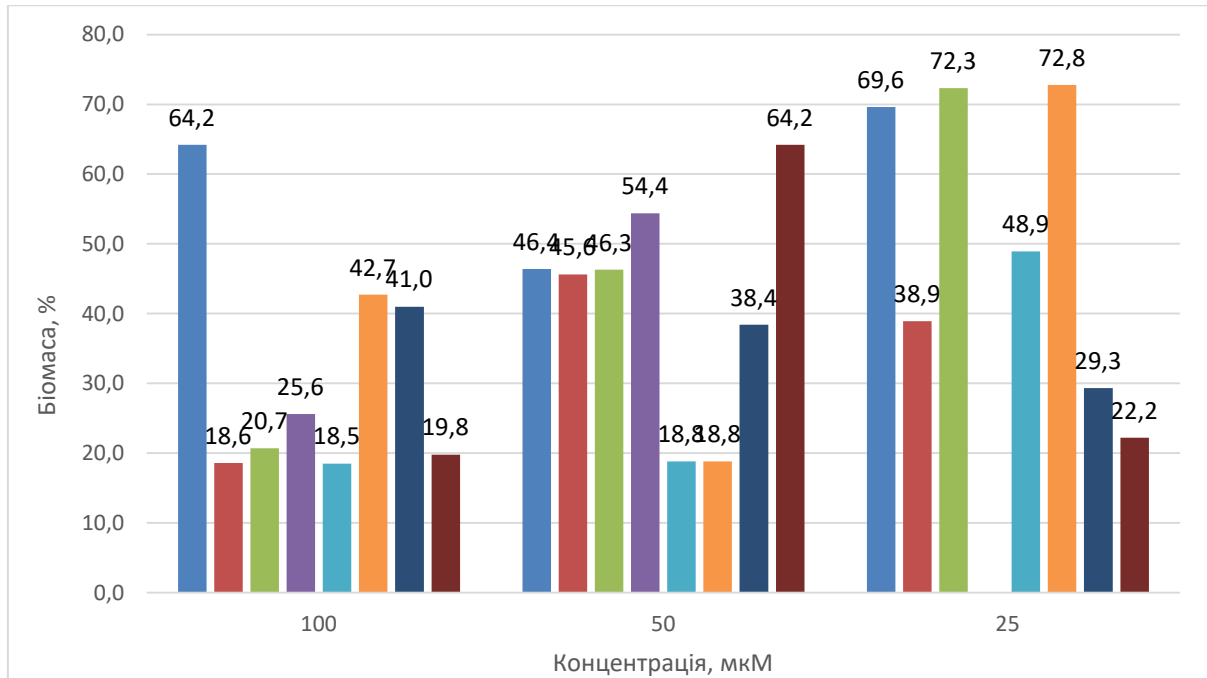
Діаграма 7. Вплив сполук на ріст культури *Pseudomonas aeruginosa*

З отриманих даних випливає що по відношенню до представлених речовин найбільш чутливим є штам *Proteus vulgaris*, дещо меншу чутливість проявляє *Escherichia coli* і культура *Pseudomonas aeruginosa* найменш чутлива до дії комплексів. Сполуки кобальту (II) проявляють більшу інгібірувальну дію щодо грамнегативних бактерій ніж сполуки ніколу (II).

У результаті проведеної роботи було встановлено, що досліджувані сполуки чинять інгібувальну дію щодо *Candida albicans* (діаграма 8). Максимальна затримка накопичення біомаси спостерігалася за присутності сполук II, V, VII, та VIII. Пригнічення росту спостерігалось при трьох концентраціях. Речовини VII та VIII проявляли кращу антифунгальну дію в найменшій концентрації (пригнічення росту 81,5 та 80% відповідно). При збільшенні концентрації речовин II та III ефект зменшувався.

Активність сполуки VI, навпаки, була максимальною за концентрації 50 мкг/мл (пригнічення росту становить 81%). Зі збільшенням концентрації сполуки IV пригнічення росту тест-штаму значно зменшувалося (45,6%), порівняно з найменшою концентрацією (74,4%) або взагалі відбувалася стимуляція росту *C. albicans* відносно контролю.

Таким чином, речовини II, V, VII, та VIII проявили здатність до значного пригнічення росту дріжджоподібних грибів, що свідчить на користь доцільності поглибленого вивчення їх властивостей.



Діаграма 8. Вплив сполук на ріст культури *Candida albicans*

З наявних результатів випливає що комплекси кобальту (II) активніші, ніж комплекси ніколу(II), по відношенню до даних мікроорганізмів, такий ефект пояснюється тим, що кобальт за хімічними властивостями більш схожий на ферум і може заміщувати його в молекулах ферментів. Для досліджених сполук сильніше виражені фунгіцидні властивості, ніж антимікробні. Грампозитивні бактерії проявляють більшу чутливість до дії представлених сполук, ніж грамнегативні.

На сьогодні відомо, що більшість мікроорганізмів у природному середовищі існує не у вигляді планктонних клітин, що вільно плавають у середовищі, а у вигляді співтовариств – біоплівки, у складі яких клітини мікроорганізмів набувають нових властивостей і виробляють складну систему комунікації за допомогою хімічних месенджерів. Однією з ознак біоплівки, що створюють великі труднощі у лікуванні інфекційних захворювань, є підвищення стійкості до несприятливих чинників

середовища, зокрема, антибіотиків та дезінфікувальних засобів. Тому методи визначення чутливості мікроорганізмів у рідких культурах, що донедавна були золотим стандартом мікробіології, на сьогодні нездатні дати повну інформацію і вимагають поєднання з визначенням впливу антимікробних агентів, особливо нових, з невідомим механізмом дії, на формування мікроорганізмами біоплівки.

Проведено визначення впливу досліджуваних комплексів на формування тест-штамами біоплівки (табл. 7.1). У цілому, пригнічувальний ефект знижувався у порівнянні з дією на планктонну культуру, що цілком логічно, враховуючи підвищену стійкість мікроорганізмів до антимікробних агентів у складі біоплівки. Слід зазначити, що у більшості випадків максимальне інгібування біоплівкоутворення викликалося найвищою з використаних концентрацій. Тим не менш, у випадку культури *M. luteus* незначний ефект спостерігали зазвичай за присутності сполук у мінімальній концентрації – 25 мкМ, у решті варіантів жодного пригнічення формування біоплівки цим тест-штамом не спостерігали.

Висока активність щодо тест-штаму *S. aureus* у складі біоплівки збереглася у сполук III, IV, VI та VIII, за присутності яких у концентраціях 100, 100, 100 та 50 мкМ, відповідно, біомаса клітин у складі біоплівки зменшувалася у порівнянні з контролем більш ніж на 50 %. Крім того, значне пригнічення біоплівкоутворення спостерігали для культури *P. aeruginosa*. У цьому випадку комплекси I, III та VI у концентрації 100 мкМ та комплекс VIII в концентрації 25 мкМ викликали пригнічення росту біоплівки на 52,4; 61,4; 57,1; 59,4 %.

Максимальний пригнічувальний ефект (%) досліджуваних сполук на
формування біоплівки

Тест-штам	Сполука							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>S. aureus</i>	15,3/ 25*	18,4/ 25	55,4/ 100	55,4/ 100	31,2/ 100	56,6/ 100	44,3/ 100	58,6/ 50
<i>E. faecalis</i>	28,1/ 100	18,0/ 100	23,0/ 100	30,3/ 50	15,2/ 100	40,3/ 100	23,6/ 100	29,2/ 100
<i>M. luteus</i>	10,6/ 25	2,9/ 25	6,7/ 25	2,9/ 50	2,9/ 25	6,7/ 25	6,7/ 25	6,7/ 25
<i>B. subtilis</i>	17,9/ 100	11,6/ 100	17,9/ 50	12,3/ 25	15,8/ 100	13,0/ 50	20,0/ 100	17,9/ 100
<i>E. coli</i>	15,6/ 100	13,3/ 50	7,3/ 25	9,5/ 50	8,0/ 25	20,9/ 100	10,3/ 50	1,3/ 50
<i>P. vulgaris</i>	17,1/ 100	13,6/ 100	24,3/ 100	20,7/ 100	19,3/ 100	18,6/ 100	25,7/ 100	27,9/ 100
<i>P. aeruginosa</i>	52,4/ 100	26,8/ 100	61,4/ 25	57,5/ 50	8,7/ 100	57,1/ 100	40,2/ 100	59,4/ 25
<i>C. albicans</i>	33,3/ 100	29,4/ 50	30,1/ 100	31,4/ 100	31,4/ 100	30,1/ 50	28,8/ 50	30,7/ 100

Примітка: * - максимальне пригнічення утворення біоплівки/концентрація, мкМ.

Вивчення морфології біоплівки *S. aureus* показало, наявність щільної, добре сформованої багат шарової біоплівки у контролі після 24 год інкубації (рис. 7.1., А). У дослідних лунках виявлялося істотне розрідження біоплівки (рис. 7.1., Б-Д), визначалися окремі дрібні мікроколонії і незначна кількість позаклітинного матриксу.

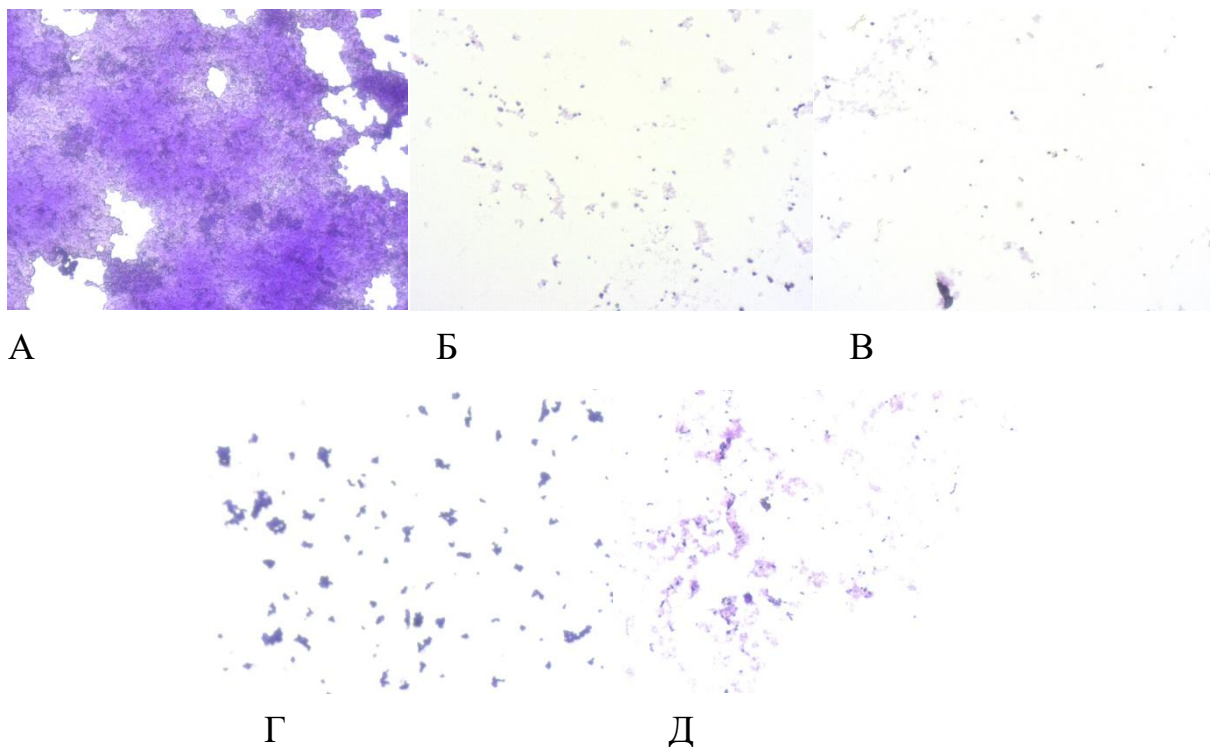
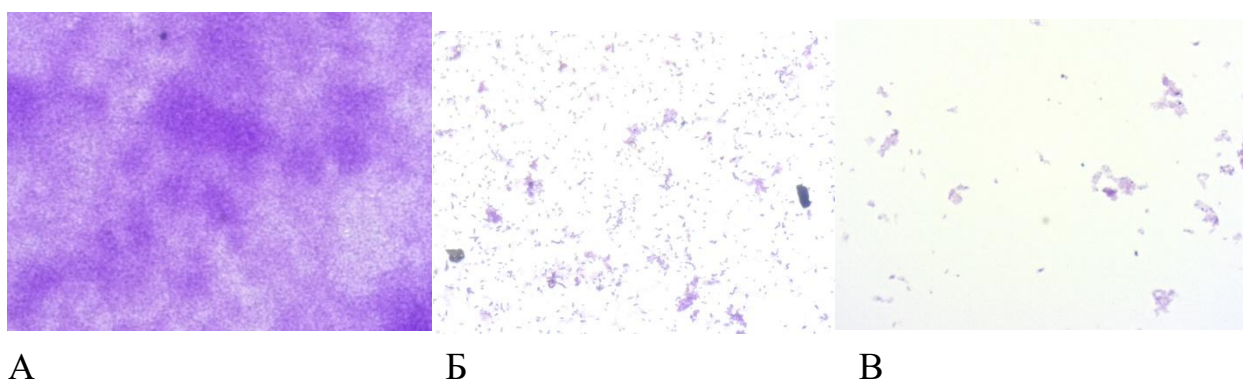
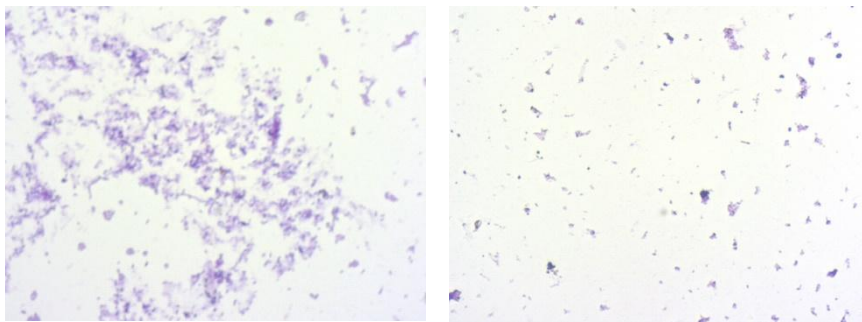


Рис. 7.1. Утворення біоплівки *S. aureus* за присутності досліджених комплексів

Примітка: А – контроль (без додавання сполук), Б – комплекс III, В – IV, Г – VI, Д – VIII.

Таку ж картину спостерігали для *P. aeruginosa*: наявність добре сформованої багатошарової біоплівки в контролі (рис. 7.2, А) та розрідження за присутності комплексів I, III, VI та VIII (рис. 7.2., Б-Д).





Г

Д

Рис. 7.2. Утворення біоплівки *P. aeruginosa* за присутності досліджених комплексів

Примітка: А – контроль (без додавання сполук), Б – комплекс I, В – III, Г – VI, Д – VIII.

Отже, комплекси III, VI та VIII показали високу здатність до інгбування росту біоплівок як золотавого стафілокока, так і синьогнійної палички. Ці два мікроорганізми є лідерами серед збудників внутрішньолікарняних інфекцій, особливо в хірургічних відділеннях та відділеннях реанімації та інтенсивної терапії. Зазвичай інфікування пацієнтів пов'язане з використанням полімерного медичного інструментарію, поверхня яких служить доброю основою для утворення цими мікроорганізмами біоплівок.

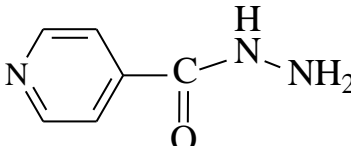
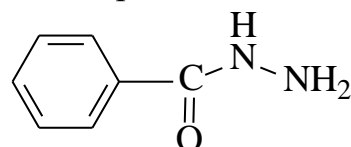
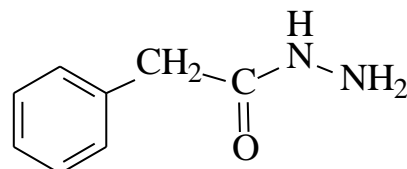
Здатність комплексів до порушення процесу формування біоплівки свідчить на користь доцільності подальшого вивчення антибактеріальних властивостей цих сполук. Зокрема, важливим є дослідження їх здатності до руйнування зрілої біоплівки.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7

1. Усі досліджувані комплекси пригнічують приріст біомаси піддослідних штамів
2. Найбільше пригнічення росту біомаси спостерігається при концентрації 100 $\mu\text{моль/л}$ для більшості речовин.
3. Чутливість грампозитивних бактерій до дії досліджених сполук спадає в ряду: *Micrococcus luteus* > *Enterococcus faecalis* > *Staphylococcus aureus* > *Bacillus subtilis*.
4. Для досліджених сполук сильніше виражені фунгіцидні властивості, ніж антимікробні.
5. Грампозитивні бактерії проявляють більшу чутливість до дії представлених сполук, ніж грамнегативні.
6. Комплекси $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{H}_2\text{SSal})_2$; $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3](\text{Mal})$ та $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]\text{HSSal}$ показали високу здатність до інгбування росту біоплівки як золотавого стафілокока, так і синьогнійної палички.

ПІДСУМКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На основі проведених досліджень можна зробити такі узагальнення.

	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

В залежності від гідрозидного ліганда стехіометричні співвідношення зростають у ряді: Inh < Bhz < Phz. В цьому ж напрямку змінюється тенденція до зсувів смуги поглинання валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$. Для ізонікотингідрозиду частота цієї смуги 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 зниження $\nu(\text{C}=\text{O})$ спостерігається лише для валератних комплексів, тобто для решти аніонів міцність зв'язку метал – ліганд також перевищує міцність водневих зв'язків. Для 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 ізонікотингідразиду. Фенільний замісник мало впливає на гідрозидну групу і тому він успішніше порівняно із ізонікотингідразидом конкурує із ацидолігандами за місця у внутрішній сфері комплексів. В молекулі фенілацетгідразиду фенільний замісник ізольований від гідрозидної групи sp^3 -гібридизованим атомом карбону групи $-CH_2-$, яка має електронодонорний вплив на гідрозидну групу, через що основність донорних атомів гідрозидної групи зростає і фенілацетгідразид має більшу схильність до хелатоутворення.

Валерати мають низьку здатність до входження у внутрішню сферу, з цим аніоном реалізуються високі співвідношення $M : L$. 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 ізонікотингідразиду) входять у внутрішню сферу незалежно від природи металу.

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

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 гідрозидами ізонікотинової та бензойної кислот і поступається лише фенілацетгідразиду.

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:

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

Цей ряд досить задовільно корелює із константами дисоціації даних кислот [163]

Назва кислоти	pK_1	pK_2
н-Валеріанова	4,86	—
о-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 гідрозидами 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 гідрозидами 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 арилгідрозидного ліганда та меншою мірою залежить від природи аніона карбонової кислоти. Кількість координованих лігандів зменшується у ряді: фенілацетгідрозид > бензгідрозид > ізонікотингідрозид.

3. Усі вивчені гідрозиди є бідентатними і координуються до металів через кисень та нітроген гідрозидового 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 ізонікотингідрозидних комплексах купруму, кобальту та ніколу, 2) малонат-аніон є бідентатним у внутрішній сфері нейтрального комплексу кобальту з бензгідрозидом, а також у внутрішній сфері катіон-аніонного комплексу купруму з фенілацетгідрозидом, 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 гідрозидних 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 антимікробні. Грамнегативні бактерії проявляють меншу активність, ніж грам позитивні, 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Болдашевский А.В., Нухулы А., Фазылов С.Д., Мулдахметов З.М. Изучение реакции синтеза гидразидов бензойной кислоты при микроволновой активации. Изв. НАН Респ. Казахстан. Сер. хим. 2010. Т. 6 (384). С. 11-13.
2. Dodoff N., Grancharov K., Gugova R., Spassovska N. Platinum (II) Complexes of Benzoic- and 3-Methoxybenzoic Acid Hydrazides. Synthesis, Characterization, and Cytotoxic Effect. J. Inorg. Biochem. 1994. Vol. 54, N 3. P. 221-233. DOI: [10.1016/0162-0134\(94\)80015-4](https://doi.org/10.1016/0162-0134(94)80015-4).
3. Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O. Synthesis and structural features of copper(II) complexes of benzoic acid and methyl substituted benzoic acid hydrazides and X-ray structure of $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2]_2(\text{NO}_3)_2$. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. 2002. Vol. 32, N 4. P. 801-817. DOI: [10.1081/sim-120004447](https://doi.org/10.1081/sim-120004447).
4. Arjunan V., Rani T., Mythili C.V., Mohan S. Synthesis, FTIR, FT-Raman, UV-visible, ab initio and DFT studies on benzohydrazide. Spectrochim. Acta. Part A. 2011. Vol. 79, N 3. P. 486-496. DOI: [10.1016/j.saa.2011.03.018](https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.018).
5. Sallomi I.J., Al-Daher A.M. Benzoyl- and Salicyloylhydrazine complexes of mercury(II) chloride. J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. Vol. 41, N 11. P. 1608-1609. DOI: [10.1016/0022-1902\(79\)80189-x](https://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80189-x).
6. Iskander M.F., Zayan S.E., Khalifa M.A., El-Sayed L. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. VI. The reaction of aroylhydrazines with nickel(II), cobalt(II) and copper(II) salts. J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36, N 3. P. 551-556. DOI: [10.1016/0022-1902\(74\)80112-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80112-0).
7. Patel R.N., Singh A., Shukla K.K., Patel D.K., Sondhiya V.P. Synthesis, characterization and biological activity studies of octahedral nickel(II) complexes. Transition Met. Chem. 2011. Vol. 36, N 2. P.179-187. DOI: [10.1007/s11243-010-9451-1](https://doi.org/10.1007/s11243-010-9451-1).

8. Issa R.M., El-Shazly M.F., Iskander M.F. Coordination Compounds of Hydrazine Derivatives with Transition Metals. I. Metal Chelates with Benzhydrazide and Salicylhydrazide. *Z. anorg. allg. Chemie.* 1967. Vol. 354, N 1-2. P. 90-97. DOI: 10.1002/zaac.19673540118.
9. Narang K.K., Singh M.K. Synthesis, Characterization, IR Spectra and Other Studies of Some Mercury (II) Chloride, Nitrate and Thiocyanate Complexes of Organic Acid Hydrazides and Hydrazones. *Synth. and React. in Inorg. and Metal-Org. Chem.* 1987. Vol. 17, N 1. P. 57-78. DOI: 10.1080/00945718708059414.
10. Nagano K., Kinoshita H., Tamura Z. Metal Complexes of Isonicotinoylhydrazine and Related Compounds. III. Consecutive Formation Constants for Various Metal Ions by the pH Titration Method. *Chem. Pharm. Bull.* 1963. Vol. 11, N 8. P. 999-1013. DOI: org/10.1248/cpb.11.999.
11. Nagano K., Kinoshita H., Hirakawa A. Metal Complexes of Isonicotinoylhydrazine and Related Compounds. IV. Composition Formulae and Infrared Absorption Spectra of Metal Complex Crystals Isonicotinoylhydrazine and Related Compounds. *Chem. Pharm. Bull.* 1964. Vol. 12, N 10. P. 1198-1206. DOI: 10.1248/cpb.12.1198.
12. Гогоришвили П.В., Харитонов Ю.Я., Каркарашвили М.В., Мачхошвили Р.И. Комплексные соединения металлов с бензоилгидразином. *Журн. неорган. химии.* 1969. Т. 14, № 10. С. 2891-2893.
13. Zidan A.S.A. Synthesis and Investigation of Mixed-Ligand Transition Metal Complexes of Alkyl Dithiocarbonate and Benzoylhydrazine or Benzoylhydrazone Derivatives. *Synth. and React. Inorg. and Metal-org. Chem.* 2004. Vol. 34, N. 4. P. 743–762. DOI: 10.1081/SIM-120035954.
14. Chatt J., Dilworth J.R., Leigh G.J., Gupta V.D. Some Benzoylazo-complexes of Rhenium Halides with Tertiary Phosphines, and Related Compounds. *J. Chem. Soc. (A).* 1971. P. 2631-2639. DOI: [10.1039/J19710002631](https://doi.org/10.1039/J19710002631).
15. Aggarwal J.S., Darbari N.L., Jnanendra N.R. CCLIV. Phthalazines. Part I. *J. Chem. Soc.* 1929. P. 1941-1945. DOI: 10.1039/JR9290001941.

16. Singh V.P. Synthesis, electronic and ESR spectral studies on copper(II) nitrate complexes with some acylhydrazines and hydrazones. *Spectrochim. Acta Part A*. 2008. Vol. 71, N 1. P. 17–22. DOI: 10.1016/j.saa.2007.11.004.
17. Thiam E.I., Barry A.H., Navaza A., Retailleau P., Mohamed Gaye M., Sall A.S. Bis(benzohydrazide- $\kappa^2\text{O}, \text{N}'$)bis(nitrato- κO)copper(II). *Acta Cryst. Sec. E. Structure Reports Online*. 2009. Vol. 65, N 8. P. m1014. DOI: 10.1107/S1600536809029936.
18. Patel R.N., Singh A., Shukla K.K., Patel D.K., Sondhiya V.P. Synthesis, characterization, and superoxide dismutase activity of copper(II) complexes with bidentate ligands. *J. Coord. Chem.* 2010. Vol. 63, N. 19. P. 3483–3497. DOI: 10.1080/00958972.2010.511203.
19. Baker R.J., Nuburg S.C., Szymański J.T. The Crystal and Molecular Structure of Bis(N-benzoylhydrazine)copper(II) Pentachlorotricuprate(I), a New Complex Containing Copper in Mixed Oxidation States. *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, N.1. P. 138-146. DOI: 10.1021/ic50095a028.
20. Гогоришвили П.В., Каркарашвили М.В., Каландаришвили Д.З. Бензоилгидразиновые комплексные соединения галогенидов переходных металлов. *Журн. неорган. химии*. 1969. Т. 14, № 6. С. 1516-1520.
21. Dutta A.A., Chaudhuri N.R. Acid hydrazides as ligands – III. Metal Complexes of Acetylhydrazide and Benzoylhydrazide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. Vol. 33, N 1. P. 189-201. DOI: org/10.1016/0022-1902(71)80021-0.
22. Роман Л.Ю., Чундак С.Ю. Синтез, структура та біологічна активність координаційних сполук Zn(II) та Cd(II) з гідрозидом бензенової кислоти. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2014. № 1 (31). С. 31-39.
23. Alcock J.F., Baker R.J., Diamantis A.A. The N-acylhydrazine grouping as a ligand. I. Coordination compounds of keto-and enol- N-acylhydrazines with cobalt(II), nickel(II), and copper(II). *Aust. J. Chem.* 1972. Vol. 25, N 2. P. 289-302. DOI: [10.1071/ch9720289](https://doi.org/10.1071/ch9720289).

24. Narang K.K., Singh V.P., Singh S.K., Mishra G.D. Synthesis, Characterization, X-Ray Diffraction Studies and Antifungal Activity of Cobalt(II) Complexes with Some aroylhydrazines. *Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem.* 1996. Vol. 26, N 2. P. 191-209. DOI: 10.1080/00945719608004258.
25. Миминошвили Э.Б. Гидразидокомплексы металлов. *Журн. структ. химии.* 2009. Т. 50, S1. С. 174-181. DOI: [10.1007/s10947-009-0205-x](https://doi.org/10.1007/s10947-009-0205-x).
26. Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O., Gelebe A.C. Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complexes of Benzoic Acid and Methyl Substituted Benzoic Acid Hydrazides and X-Ray Structure of $Ni[C_6H_5CONHNH_2]_3Cl_2 \cdot 3CH_3OH$. *Synth. and React. Inorg and Metal-Org. Chem.* 2003. Vol. 33, N 2. P. 205-221. DOI: 10.1081/SIM-120017781.
27. Анцышкина 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 $[Ni(L)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$. *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61, № 1. С. 36-40. DOI: 10.1134/S0036023616010046.
28. Martinez J., Martinez A., Cuenca M. L., Doadrio López A. Synthesis, Thermal and Spectral Study of Oxovanadium(IV) Complexes with Benzoic Acid Hydrazine and p-Hydroxybenzoic Acid Hydrazide. *Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem.* 1988. Vol. 18, N 9. P. 881-901. DOI: 10.1080/00945718808060829.
29. Sundheim A., Theers C., Mattes R. Derivate des Hydrazins als Liganden in Vanadium(III)-, -(IV)- und -(V)-Komplexen. Darstellung und Charakterisierung von $[V(dipic)(NH_2NHCOPh)(H_2O)_2][VO(dipic)(NHNCOPh)] \cdot 2H_2O$, $[VO(dipic)(NHNHCO_2Me)]$, $[VO(dipic)(NH_2NHCO_2Me)]$, $[VO(dipic)(NHNHCSPH)]$ und $[VO(ONO)(NHNHCOPh)] \cdot 2H_2O$. Substituted Hydrazines as Ligands in Vanadium(III), -(IV) and -(V) Complexes. Synthesis and Characterization of

- [V(dipic)(NH₂NHCOPh)(H₂O)₂][VO(dipic)(NHNCOPh)]•2H₂O,
 [VO(dipic)(NHNHCO₂Me)], [VO(dipic)(NH₂NHCO₂Me)],
 [VO(dipic)(NHNHCSPH)] and [VO('ONO')(NHNHCOPh)]•2H₂O. Z.
 Naturforsch. 1994. Vol. 49b, N 2. P. 176-185. DOI: [10.1515/znb-1994-0204](https://doi.org/10.1515/znb-1994-0204).
30. El-Hendawy A.M. Complexes of ruthenium(II) and (III) derived from O,N-donor ligands, and their efficiency as catalytic oxidants for alcohols . Polyhedron. 1991. Vol. 10, N 18. P. 2137-2143. DOI: [org/10.1016/s0277-5387\(00\)86133-1](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)86133-1).
 31. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И. Комплексные соединения платины(II) с бензоилгидразином. Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16, № 7. С. 1139-1140. DOI: [10.1002/chin.197127139](https://doi.org/10.1002/chin.197127139).
 32. Narang K.K., Singh M. Complexes of Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II) Tetrathiocyanato Mercurates(II) with Hydrazides and Their Biological Activity. Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. 1985. Vol. 15, N 6. P. 821-837. DOI: [10.1080/00945718508060598](https://doi.org/10.1080/00945718508060598).
 33. Narang K.K., Pandey J.P., Singh K.P., Rai P.K. Synthesis, Characterization, IR and Electronic Spectra, Magnetic Moments and Biological Activity of Trinuclear Nickel(II) Tetrathiocyanato Bis Argentate(I) Complexes with Hydrazides and Hydrazones. Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. 1990. Vol. 20, N 10. P. 1301-1316. DOI: [10.1080/00945719008048635](https://doi.org/10.1080/00945719008048635).
 34. Narang K.K., Pandey J.P. Synthesis, Characterization, Solid State Conductance and Thermal Studies of Trinuclear Cobalt(II) Tetrathiocyanatodiargentate(I) Complexes with Hydrazides and Hydrazones. Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. 1992. Vol. 22, N 1. P. 65-81. DOI: [10.1080/15533179208020640](https://doi.org/10.1080/15533179208020640).
 35. Narang K.K., Pandey J.P. Synthesis, Characterization, Solid State Conductance and Thermal Studies of Some Bivalent Transition Metal Tetrathiocyanato Biscuprate(I) Complexes with Hydrazides and Hydrazones. Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. 1994. Vol. 24, N 4. P. 589-611. DOI: [10.1080/00945719408000136](https://doi.org/10.1080/00945719408000136).

36. Tabakova S., Dodoff N. Effect of Platinum(II) Complexes of Benzoic and 3-Methoxybenzoic Acid Hydrazides on *Saccharomyces cerevisiae*. Z. Naturforsch. 1995. Vol. 50c. P. 732-734. DOI: [10.1515/znc-1995-9-1022](https://doi.org/10.1515/znc-1995-9-1022).
37. Чундак С. Ю., Буцко С. С., Гэрбэлэу Н. В., Маноле С. Ф. Координационные соединения никеля, кобальта(II), меди(II), цинка(II) с гидразидом фенилуксусной кислоты. Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21, № 11. С. 2968-2972.
38. Sanke Gowda H., Janardhan R. Metal complexes of *isonicotinic acid hydrazide*. J. Chem. Scien. 1982. Vol. 91, N 4. P. 339-341. DOI: [10.1007/BF02842646](https://doi.org/10.1007/BF02842646).
39. Bychkova T. I., Shtyrlin V. G., Sadykova E. R., Zakharov A. V. Complexation of Ni(II) with Benzoic, p-Methoxybenzoic, and Isonicotinic Acids Hydrazides in Aqueous Acetonitrile. Russ. J. Gen. Chem. 2001. Vol. 71, № 9. P. 1362-1367. DOI: [10.1023/a:1013945701030](https://doi.org/10.1023/a:1013945701030).
40. Afanas'eva G. V., Bychkova T. I., Shtyrlin V. G., Shakirova A. R., Garipov R. R., Zyavkina Yu. I., Zakharov A. V. Complexation and ligand exchange in aqueous of Cu(II) and Ni(II) with hydrazides of some aromatic acids. Russ. J. Gen. Chem. 2000. Vol. 76, № 3. P. 365-374. DOI: [10.1134/s1070363206030030](https://doi.org/10.1134/s1070363206030030).
41. Singh R., Ramlingeswara Rao L. V. K. N. Distortion of the coordination polyhedron in mononuclear copper(II) complexes. Optical absorption and electron spin resonance studies on some five-coordinate copper(II) complexes. Polyhedron. 1984. Vol. 3, N 2. P. 137-142. DOI: [10.1016/S0277-5387\(00\)88042-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)88042-0).
42. Narang K. K., Pandey J. P., Singh V. P. Synthesis, characterization and physicochemical studies of some Copper(II) tetrathiocyanato dithallate(I) complexes with hydrazides and hydrazones. Polyhedron. 1994. Vol.13, N 4. P. 529-538. DOI: [10.1016/S0277-5387\(00\)84728-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84728-2).
43. Singh P. P., Khan S. A. Synthesis and structural studies of some tetrathiocyanate complexes with substituted pyridines as lewis bases. Inorg.

- Chim. Acta. 1975. Vol. 14. – P. 143-149. DOI: [10.1016/s0020-1693\(00\)85734-5](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85734-5).
44. Singh R. Synthesis, electronic, photoacoustic and electron spin resonance investigations on some tetrathiocyanate binuclear mixed-metal complexes. *Mol. Spectroscopy*. 1982. Vol. 38, N 9. P. 1017-1023. DOI: [org/10.1016/0584-8539\(82\)80055-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(82)80055-X).
45. Bardak F., Atac Ah., Kurt M. Infrared and Raman study of some isonicotinic acid metal(II) halide and tetracyanonickelate complexes. *Mol. and Biomol. Spectr.* 2009. Vol. 71, N 5. P. 1896-1900. DOI: [10.1016/j.saa.2008.07.008](https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.07.008).
46. Jiang Zhengjing, Xu Jian, Li Rongqing. Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of a 2D Mn(II)Coordination Polymer Based on Isoniazid. *Chinese J. Struct. Chem.* 2012. Vol. 31, N 10. P. 1490-1496. DOI: [0.1007/s10870-012-0341-6](https://doi.org/0.1007/s10870-012-0341-6).
47. De Almeida F.B., e Silva F.H., Yoshida M.I., de Abreu H.A., Diniz R. An interpenetrated 2D coordination polymer: A candidate for gas adsorption of small molecules. *Inorg. Chim. Acta.* 2013. Vol. 402. P. 60-68. DOI: [10.1016/j.ica.2013.03.038](https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.03.038).
48. Jiang Zheng-Jing, Lu Lu-De, Wu Xiao-Dong, Yang Xu-Jie. Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of A Novel Layer Coordination Polymer $[\text{Cu}(\mu\text{-CN})(\mu\text{-INH})]_n$. *Chinese J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 25, N 4. P. 746-750.
49. Jiang Zheng-Jing, Tang Guo-Dong, Zhang Yu, Zhang Zai-Chao, Lu Lu-De. Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of a Stair-Like Coordination Polymer $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{INH}]_n$. *Chinese J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 26, N 2. P. 323-327.
50. Zhengjing Jiang, Pusu Zhao, Rongqing Li, Litao An, Zaichao Zhang, Jian Xu. Two Distinct Cu(I) Coordination Polymers Based on Isoniazid and Different Bridged Groups. *J. Chem. Crystallogr.* 2013. Vol. 43, N 9. P. 463-470. DOI: [10.1007/s10870-013-0442-x](https://doi.org/10.1007/s10870-013-0442-x).

51. Freitas M.C.R., Joseneide M.S.A., Ziulli R.L., Yoshida M. I., Rey N.A., Diniz R. Synthesis and structural characterization of a zinc(II) complex of the mycobactericidal drug isoniazid – Toxicity against *Artemia salina*. *Polyhedron*. 2011. Vol. 30, N 11. P. 1922-1926. DOI: [org/10.1016/j.poly.2011.04.027](https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.04.027).
52. Srivastava A., Antony A., Ramakrishnan Th. Molecular mechanism for the specific inhibition of reverse transcriptase of rous sarcoma virus by the copper complexes of isonicotinic acid hydrazide. *Biochem. Pharm.* 1978. Vol. 27, N 4. P. 579-584. DOI: [10.1016/0006-2952\(78\)90398-2](https://doi.org/10.1016/0006-2952(78)90398-2).
53. Antony A., Ramakrishnan T., Mikelens P., Jackson J., Levinson W. Effect of isonicotinic acid hydrazide-copper complex on Rous sarcoma virus and its genome RNA. *Bioinorg. Chem.* 1978. Vol. 9, N 1. P. 23-24. DOI: [10.1016/S0006-3061\(00\)82003-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3061(00)82003-7).
54. Abou Sekkina M. M., Abou El-Azm M. G. Thermochemical analyses of solid isonicotinic hydrazide transition metal complexes. *Thermochim. Acta*. 1984. Vol. 79, N 1. – P. 47-53. DOI: [10.1016/0040-6031\(84\)87092-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87092-6).
55. Curtiss A.B.S., Bera M., Musie G.T., Powell D.R. Synthesis and characterization of mono- and μ_6 -sulfato hexanuclear zinc complexes of a new symmetric dinucleating ligand. *Dalton Trans.* 2008. N 20. P. 2717-2724. DOI: [10.1039/b719646f](https://doi.org/10.1039/b719646f).
56. Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. From Coordination Polyhedra to Molecular Environment and Back - Interplay between Coordinate and Hydrogen Bonds in Two Polymorphs of a Cobalt Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 2013, N 15. P. 2736 to 2743. DOI: [org/10.1002/ejic.201201363](https://doi.org/10.1002/ejic.201201363).
57. Кокшарова Т.В., Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Гриценко И.С., Сергиенко В.С., Егорова О.А. Синтез и кристаллическая структура дибензоатодиаква-бис(никотинамид)никеля(II). *Ж. неорган. химии*. 2006. Т. 51, № 6. С. 966-971. DOI: [10.1134/S0036023606060088](https://doi.org/10.1134/S0036023606060088).

58. Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Сергиенко В.С. Синтез и кристаллическая структура дивалерато-*бис*(никотинамид)меди(II). Ж. неорган. химии. 2006. Т. 51, № 10. С. 1671-1676. DOI: 10.1134/S003602360610010X.
59. Amo-Ochoa P., Castillo O., Zamora F. Cu(I), Co(II) and Fe(II) coordination polymers with pyrazine and benzoate as ligands. Spin crossover, spin canting and metamagnetism phenomena. Dalton Trans. 2013. Vol. 42, N 37. P. 13453. DOI: [10.1039/c3dt50596k](https://doi.org/10.1039/c3dt50596k).
60. Zhen Ma, Bian Zhang, Guedes da Silva M.F.C., Silva J., Mendo A.S., Baptista P.V., Fernandes A.R., Pombeiro A.J.L. Synthesis, characterization, thermal properties and antiproliferative potential of copper(II) 4'-phenyl-terpyridine compounds. Dalton Trans. 2016. Vol. 45, N 12. P. 5339-5355. DOI: [10.1039/c5dt02744f](https://doi.org/10.1039/c5dt02744f).
61. Vráblová A., Falvello L.R., Campo J., Miklovič J., Voča R., Černák J., Tomás M. Preparation, First Structure Analysis, and Magnetism of the Long-Known Nickel Benzoate Trihydrate - A Linear Ni···Ni···Ni Polymer and Its Parallels with the Active Site of Urease. Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, N 6. P. 928-934. DOI: [10.1002/ejic.201501255](https://doi.org/10.1002/ejic.201501255).
62. Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Сергиенко В.С. Синтез и кристаллическая структура комплекса [Co₂(Никотинамид)₄(C₄H₉COO)₄(H₂O)]. Кристаллография. 2007. Т. 52, № 5. С. 847-853. DOI: 10.1134/S1063774507050112.
63. Katsch F., Münch A.S., Mertens F.O.R.L., Weber E. Copper(II) benzoate dimers coordinated by different linear alcohols – A systematic study of crystal structures. J. Mol. Struct. 2014. Vol. 1064. P. 122-129. DOI: [10.1016/j.molstruc.2014.01.080](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.080).
64. Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В., Садиков Г.Г., Гриценко И.С., Сергиенко В.С., Егорова О.А. Синтез и кристаллическая структура аддукта валерата меди(II) с никотинамидом. Ж. неорган. химии. 2006. Т. 51, № 6. С. 972-978. DOI: 10.1134/S003602360606009X.

65. Ji-Hua Deng, Yan-Ping Yi, Zhi-Xing Xiong, Lin Yuan, Guang-Quan Mei. Tetra- μ -benzoato- κ^8 O:O'-bis[(benzoic acid- κ O)nickel(II)]. *Acta Crystallogr. Sec. E.* 2009. Vol.65, N 11. P. m1484-m1484. DOI: [10.1107/s1600536809044766](https://doi.org/10.1107/s1600536809044766).
66. Filatov A. S., Hietsoi O., Sevryugina Y., Gerasimchuk N.N., Petrukhina M.A. . Reversible Cu 4 \leftrightarrow Cu 6 Core Interconversion and Temperature Induced Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition for Copper(I) Carboxylate *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, N 4. P. 1626-1633. DOI: [10.1021/ic9020367](https://doi.org/10.1021/ic9020367).
67. Georgopoulou A. N., Margiolaki I., Psycharis V., Boudalis A. K. Dynamic versus Static Character of the Magnetic Jahn–Teller Effect: Magnetostructural Studies of [Fe $_3$ O(O $_2$ CPh) $_6$ (py) $_3$]ClO $_4$ ·py. *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, N 2. P. 762-772. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.6b01912](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01912).
68. Koch A., Kumar A., Singh S., Borthakur R., Basumatary D., Lal R.A., Shangpung S. Synthesis, crystal structure and spectroscopic and electrochemical properties of bridged trisbenzoato copper–zinc heterobinuclear complex of 2,2'-bipyridine. *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1083. P. 381-388. DOI: [10.1016/j.molstruc.2014.11.021](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.11.021).
69. Bon V., Kavooosi N., Senkovska I., Müller Ph., Schaber J., Wallacher D., Töbrens D.M., Mueller U., Kaskel S. Tuning the flexibility in MOFs by SBU functionalization. *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, N 10. P. 4407-4415. DOI: [10.1039/c5dt03504j](https://doi.org/10.1039/c5dt03504j).
70. Gavrikov A.V., Koroteev P. S., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Kostopoulos A.K., Ariciu A.-M., Novotortsev V. M. Novel mononuclear and 1D-polymeric derivatives of lanthanides and (η^6 -benzoic acid)tricarbonylchromium: synthesis, structure and magnetism. *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46, N 10. P. 3369-3380. DOI: [10.1039/C6DT04895A](https://doi.org/10.1039/C6DT04895A).
71. Kundu S., Chandrasekhar V. η^6 -Benzene(tricarbonyl)chromium and Cymantrene Assemblies Supported on an Organostannoxane Platform. *Crystal Growth & Design.* 2015. Vol. 15, N 11. P. 5437-5450. DOI: [10.1021/acs.cgd.5b01064](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01064).

72. Braga D., Maini L., Grepioni F., Elschenbroich C., Paganelli F., Schiemann O. Novel Organometallic Building Blocks for Crystal Engineering. Synthesis and Structural Characterization of the Dicarboxylic Acid $[\text{CrO}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2]$, of Two Polymorphs of Its Oxidation Derivative $[\text{CrI}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2]^+[\text{PF}_6]^-$, and of the Zwitterionic Form $[\text{CrI}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})]^+$. *Organometallics*. 2001. Vol. 20, N 9. P. 1875-1881. DOI: [10.1021/om0010722](https://doi.org/10.1021/om0010722).
73. Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Стоянова И.В. Координационные соединения валератов и бензоатов 3d-металлов с никотиномидом. *Ж. общ. химии*. 2007. Т. 77, № 9. С. 1564-1571. DOI: [10.1134/S107036320709023X](https://doi.org/10.1134/S107036320709023X).
74. Vaca S.G., Filippova I.G., Franz P., Ambrus C., Gdaniec M., Stoeckli-Evans H., Simonov Yu. A., Gherco O.A., Bejan T., Gerbeleu N., Decurtins S. Ni(II) coordination compounds based on mixed phthalate and aromatic amine ligands: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta*. 2005. Vol. 358, N 6. P. 1762-1770. DOI: [10.1016/j.ica.2004.10.028](https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.10.028).
75. Vaca S.G., Simonov Yu. A., Gerbeleu N.V., Gdaniec M., Bourosh P.N., Timko G.A. Synthesis and X-ray diffraction study of Zn(II) complexes with o-phthalic acid and aromatic amines. *Polyhedron*. 2001. Vol. 20, N 9-10. P. 831- 837. DOI: [10.1016/s0277-5387\(01\)00698-2](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(01)00698-2).
76. Гэрбэлэу Н.В., Симонов Ю.А., Тимко Г.А., Боурош П.Н., Липковский Я., Бака С.Г., Сабуров Д.И., Мазус М.Д. Синтез и строение координационных соединений меди(II) с орто-фталевой кислотой. *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44, №. 8. С. 1264-1277.
77. Vaca S.G., Filippova I.G., Gherco O.A., Gdaniec M., Simonov Yu. A., Gerbeleu N.V., Franz P., Basler R., Decurtins S. Nickel(II)-, cobalt(II)-, copper(II)-, and zinc(II)-phthalate and 1-methylimidazole coordination compounds: synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta*. 2004. Vol. 357, N 12. P. 3419-3429. DOI: [10.1016/s0020-1693\(03\)00498-5](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(03)00498-5).

78. Cojocari T., Ambrus Ch., Adams H. et al. The XV Intern. Conf. "Phys. Methods in Coord. and Supramolec. Chem." Abstr., Chişinau, ~ Moldova, 2006. P. 115.
79. Baca S.G., Malinovskii S.T., Franz P., Ambrus C., Stoeckli-Evans H., Gerbeleu N., Decurtins S. Synthesis, structure and magnetic properties of cobalt(II) and copper(II) coordination polymers assembled by phthalate and 4-methylimidazole. *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177, N 8. P. 2841-2849. DOI: [10.1016/j.jssc.2004.05.001](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.05.001).
80. Varghese M., Lizymol X., Mahadevan C.K., Abraham K.E. A study of thermal and dielectric behavior of manganese malonate dihydrate single crystals. *J. Therm. Anal. and Calorim.: An International Forum for Thermal Studies.* 2011. Vol. 105, N 1. P. 123- 127. DOI: [10.1007/s10973-011-1412-1](https://doi.org/10.1007/s10973-011-1412-1).
81. Caires F.J., Lima L.S., Carvalho C.T., Giagio R.J., Ionashiro M. Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochim. Acta.* 2010. Vol. 497, N 1-2. P. 35 – 40. DOI: [10.1016/j.tca.2009.08.013](https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.013).
82. Ristova M., Petruševski G., Raškavska A., Šoptrajanov B. Vibrational spectra of hydrates of some metal(II) malonates. *J. Mol. Struct.* 2009. Vol. 924-926. P. 93-99. DOI: [10.1016/j.molstruc.2008.12.010](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.010).
83. Sivasankar B.N. Cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) dicarboxylate complexes with hydrazine as bridged ligand. *J. Therm. Anal. and Calorim.* 2006. Vol. 86, N 2. P. 385-392. DOI: [10.1007/s10973-005-7403-3](https://doi.org/10.1007/s10973-005-7403-3).
84. Debajyoti G., Tapas K.M., Talal M., Tian-Huey L., Golam M., Nirmalendu R.C. Synthesis of a metal–dicarboxylate hybrid with three dimensional Na–O–Cu connectivity: structure, magnetic property and controlled solid state thermolysis leading to CuO nanorod. *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358, N 4. P. 1027-1033. DOI: [10.1016/j.ica.2004.11.029](https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.11.029).
85. Veysel T.Y., Evrim S., Thöne C. Synthesis, spectral, thermal and structural characterization of $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{MAL})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ and $[\text{Cu}(\text{MAL})(\text{TEA})] \cdot$

- H₂O (MAL = malonate and TEA = triethanolamine). *Trans. Met. Chem.* 2004. Vol. 29, N 3. P. 336-342. DOI: [10.1023/B:TMCH.0000020381.99658.ac](https://doi.org/10.1023/B:TMCH.0000020381.99658.ac).
86. Petrovčić N., Kozlevčar B., Golič L., Leban I., Šegedin P. trans-Diaquabis(nicotinamide-N)bis(salicylato-O)copper(II). *Acta Cryst. Sec. C. Cryst. Struct. Comm.* 1999. Vol. 55, N 2. P. 176-178. DOI: [10.1107/s0108270198011640](https://doi.org/10.1107/s0108270198011640).
87. Sheng-Run Zheng, Xi-Ling Wen, Zi-Meng Liu, Tao Xie, Jing-Bo Tan, Jun Fan, Shuang-Shuang Hou Wei-Guang Zhang. Two Coordination Polymers Constructed from 5-(4-Pyridyl)-1H-tetrazole Ligands with Different Organic Carboxylates: Structure and Luminescence Properties. *Z.Anorg.Allg.Chem.* 2014. Vol. 640, N 10. P. 2057-2061. DOI: [10.1002/zaac.201400093](https://doi.org/10.1002/zaac.201400093).
88. Lin C.J., Zheng Y.Q., Zhang D.Y., Xu W. Syntheses, crystal structures, and characterization of copper(II) carboxylate complexes incorporating o-hydroxybenzoic acid and p-hydroxybenzoic acid. *Russ. J. Coord.Chem.* 2014. Vol. 40, N 12. P. 932-942. DOI: [10.1134/s1070328414120094](https://doi.org/10.1134/s1070328414120094).
89. Köse D.A., Ay A.N., Şahin O., Büyükgüngör O. A mononuclear, mixed (salicylato) (nicotinamide) complex of Zn(II) with penta- and hexa-coordination sites: a novel framework structure. *J. Iran.Chem.Soc.* 2012. Vol. 9, N 4. P. 591-597. DOI: [10.1007/s13738-012-0072-9](https://doi.org/10.1007/s13738-012-0072-9).
90. Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С., Курандо С.В., Гриценко И.С. Синтез и кристаллическая структура тиосемикарбазидных комплексов никеля(II) и меди(II). *Кристаллография.* 2012. Т. 57, № 4. С. 597-609. DOI: [10.1134/S1063774512030170](https://doi.org/10.1134/S1063774512030170).
91. Кокшарова Т.В., Курандо С.В., Стоянова И.В. Координационные соединения салицилатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом. *Ж. общ. химии.* 2012. Т. 82, № 9. С. 1422-1426. DOI: [10.1134/S1070363212090046](https://doi.org/10.1134/S1070363212090046).
92. Nam Nhat Hoang, Valach F., Melnik M. Structure of bis(salicylato)-di(nicotinamide)copper(II). *Z.Kristallogr.* 1993. Vol. 208, N 1. P. 27-33. DOI: [10.1016/j.ica.2013.04.021](https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.021).

93. Palanisami N., Rajakannu P., Murugavel R. Non-covalently aggregated zinc and cadmium complexes derived from substituted aromatic carboxylic acids: Synthesis, spectroscopy, and structural studies. *Inorg. Chim. Acta.* 2013. Vol 405. P. 522-531. DOI: [10.1016/j.ica.2013.04.021](https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.021) .
94. Lal R.A., Lemtur A., Choudhury S., Chakrabarty M., Basumatary D., Singh M.K., Bhaumik S., De A.K., Kumar A. Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{sal})_2(\text{Hsal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. First Example of the Reductive Synthesis of a Binuclear Manganese(I) Salicylate Complex. *Transition Met.Chem.* 2006. Vol. 31, N 4. P. 423-428. DOI: [10.1007/s11243-005-6293-3](https://doi.org/10.1007/s11243-005-6293-3).
95. Lal R.A., Bhaumik S., Lemtur A., Singh M.K., Basumatari D., Choudhury S., De A., Kumar A. Synthesis, characterization and crystal structure of manganese (IV) complex derived from salicylic acid. *Inorg.Chim.Acta.* 2006. Vol. 359, N 10. P. 3105-3110 DOI: [10.1016/j.ica.2004.11.044](https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.11.044).
96. Yoneda K., Uchiyama K., Boettcher B., Inouye Y. Preparation and Crystal Structure of Aqua(ethanol)tetrakis(μ -salicylato-O,O')dicopper(II)-Ethanol-Water (1/1/1). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. Vol. 66, N 12. P. 3815-3817. DOI: [10.1246/bcsj.66.3815](https://doi.org/10.1246/bcsj.66.3815).
97. Chakraborty B., Paine T.K. Synthesis and characterization of cobalt(II)-salicylate complexes derived from N4-donor ligands: Stabilization of a hexameric water cluster in the lattice host of a cobalt(III)-salicylate complex. *Inorg.Chim.Acta.* 2011. Vol. 378, N 1. P. 231-238. DOI: [10.1016/j.ica.2011.09.008](https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.09.008).
98. Long-Guan Zhu, Kitagawa S., Seki K. Crystal Engineering of 3D Porous Coordination Polymers through Hydrogen Bonding to Coordination from 1D Helical Chains. *Chem. Lett.* 2003. Vol. 32, N 7. P. 588-589. DOI: [10.1246/cl.2003.588](https://doi.org/10.1246/cl.2003.588).
99. Zhu Long-Guan, Kitagawa S. A Novel Two-Dimensional Network Constructed by Bridged Salicylate and Pyrazine Ligands with Copper(II). *J.Inorg.Organomet.Polymers.* 2002. Vol. 12, N 1-2. P. 23-29. DOI: [10.1023/a:1021246030323](https://doi.org/10.1023/a:1021246030323).

100. Yue Wang, Okabe N. Di- μ -salicylato- κ 4O:O'-bis[(2,2'-bipyridine- κ 2N,N')copper(II)] bis(salicylic acid). *Acta Crystallogr., Sect.E:Struct.Rep.Online*. 2004. Vol. 60, N 10. P. m1434-m1436. DOI: [10.1107/s1600536804022615](https://doi.org/10.1107/s1600536804022615).
101. Wei-Ge Yuan, Yao-Jung Chen, Jyh-Horung Chen. ESR, solid-state ^{31}P MAS NMR, and UV-vis-NIR studies on linear CuI CuII CuI trinuclear species: Crystal structure of bis- μ -salicylato (2-)-1:2 κ 4O; 2:3 κ 4O-tetrakis (triphenylphosphine-1 κ 2P, 3 κ 2P)-tricopper(I, II, I), [(PPh₃)₂Cu]₂(μ -o-OC₆H₄COO)₂Cu. *Inorg.Chem.Commun.* 2009. Vol. 12, N 12. P. 1197-1199. DOI: [10.1016/j.inoche.2009.09.017](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2009.09.017).
102. Sai-Rong Fan, Long-Guan Zhu. Structural diversity and fluorescent properties of copper(II) complexes constructed by 5-sulfosalicylate and 2,2'-bipyridine. *J. Mol. Struct.* 2007. Vol. 827, N 1-3. P. 188-194. DOI: [10.1016/j.molstruc.2006.05.019](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.05.019).
103. Кокшарова Т.В., Курандо С.В., Стоянова И.В. Координационные соединения 5-сульфосалицилатов 3d-металлов с тиосемикарбазидом. *Ж. общ. химии.* 2013. Т. 83, № 1. С. 60-64. DOI: [10.1134/S107036321301009X](https://doi.org/10.1134/S107036321301009X).
104. Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С., Курандо С.В. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения 5-сульфосалицилата меди(II) с тиосемикарбазидом. *Ж. неорган. химии.* 2012, т. 57, № 4, с. 570-576. DOI: [10.1134/S003602361204002X](https://doi.org/10.1134/S003602361204002X).
105. Jian-Fang Ma, Jin Yang, Jing-Fu Liu. Hexaaquamanganese(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate dehydrate. *Acta Cryst. Sec. E*. 2003. Vol. E59, N 7. P. m478-m480. DOI: [10.1107/s1600536803013059](https://doi.org/10.1107/s1600536803013059).
106. Jian-Fang Ma, Jin Yang, Jing-Fu Liu. Hexaaquacobalt(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate. *Acta Cryst. Sec. E*. 2003. Vol. E59, N 7. P. m481 - m482. DOI: [10.1107/s1600536803013060](https://doi.org/10.1107/s1600536803013060).

107. Jian-Fang Ma, Jin Yang, Jing-Fu Liu. Hexaaquanickel(II)3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate. *Acta Cryst. Sec. E.* 2003. Vol. E59, N 7. P.m483 - m484. DOI: [org/10.1107/s1600536803013072](https://doi.org/10.1107/s1600536803013072).
108. Jian-Fang Ma, Jin Yang, Jing-Fu Liu. Hexaaquacopper(II)3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate dehydrate. *Acta Cryst. Sec. E.* 2003. Vol. E59, N 7. P. m485 - m486. DOI: [10.1107/s1600536803013084](https://doi.org/10.1107/s1600536803013084).
109. Jian-Fang Ma, Jin Yang, Jing-Fu Liu. Hexaaquazinc(II) 3-carboxy-4-hydroxy-benzenesulfonate tetrahydrate. *Acta Cryst. Sec. E.* 2003. Vol. E59, N 7. P. m487 - m488. DOI: [10.1107/s1600536803013084](https://doi.org/10.1107/s1600536803013084).
110. Sai-Rong Fan, Long-Guan Zhu. Secondary Synthesis of Two Cobalt Complexes by the Use of 5-Sulfosalicylate and 1,10-Phenanthroline and Their Crystal Structures. *Chin. J. Chem.* 2005, Vol. 23, N 10. P. 1292-1296. DOI: [org/10.1002/cjoc.200591292](https://doi.org/10.1002/cjoc.200591292).
111. Sai-Rong Fan, Long-Guan Zhu. Structural diversity and fluorescent properties of copper(II) complexes constructed by 5-sulfosalicylate and 2,2'-bipyridine. *J. Mol. Struct.* 2007. Vol. 827, N 1-3. P. 188-194. DOI: [10.1016/j.molstruc.2006.05.019](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.05.019).
112. Shan Gao, Li-Hua Huo, Hui, Zhao, Seik Weng Ng. Bis(2,2'-bipyridine)(3-carboxy-4-hydroxybenzene-sulfonato)copper(II) 3-carboxy-4-hydroxybenzene-sulfonate. *Acta Cryst. Sec. E.* 2005. Vol. E61, N 2. P. m290 - m292. DOI: [10.1107/s1600536805000590](https://doi.org/10.1107/s1600536805000590).
113. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
114. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 255 с.
115. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
116. Lagorio M.G., Dicalio L.E., Litter M.I., San Román E. Modeling of fluorescence quantum yields of supported dyes Aluminium carboxyphthalocyanine on cellulose. *Faraday Trans.* 1998. Vol. 94, N 3. P. 419-425. DOI: [org/10.1039/a706113g](https://doi.org/10.1039/a706113g).

117. Bril A., de Jager-Veenis A.W. Quantum Efficiency Standard for Ultraviolet and Visible Excitation. *J. Electrochem. Soc.* 1976. Vol. 123, N 3. P. 396-398. DOI: 10.1149/1.2132834.
118. Nazarov M., Noh D.Y., Sohn J., Yoon Ch. Quantum efficiency of double activated $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Eu^{3+}$. *J. Solid State Chem.* 2007. Vol. 180, N 9. P. 2493-2499. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.06.021.
119. Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany. 1997.
120. 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.
121. Анцышкина 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 $[Ni(L)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$. *Ж. неорган. химии.* 2016, т. 61, № 1, с. 36-40.
122. NIST (National Institute of Standards and Technology) Standard Reference Data Program Collection (C), 2009.
123. Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Курандо С.В., Мандзий Т.В. Координационные соединения 3d-металлов с никотиномидом. *Вісник Одеського національного університету*, 2009, т. 14, вип. 12. Хімія. с.91-107.
124. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987. С.93; *Lever A.B.P.* Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1984. P. 250.
125. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. К.: Київський університет, 2002. 281с.

126. Кокшарова Т. В., Сергиенко В. С., Суражская М. Д., Мандзий 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.
127. Кокшарова Т. В., Мандзий 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.
128. Jensen J. Buur. Infrared Spectriscopic Investigations of some Hydrazides. *Acta Chem. Scand.* 1956. Vol. 10, N 4. P. 667-672. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.10-0667.
129. Ul Ain Q., Ashiq U., Ara Jamal R., Saleem M., Mahrooof-Tahir M. Alpha-glucosidase and carbonic anhydrase inhibition studies of Pd(II)-hydrazide complexes. *Arab. J. Chem.* 2017. Vol. 1, N 4. P. 488-499.
130. 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.
131. Гельмбольдт В.О., Давыдов В.Н., Короева Л.В., Ганин Э.В. // *Ж. неорган. химии*. 2002. Т. 47, №7. С. 1094;
132. Анцышкина 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.
133. Кокшарова Т. В., Мандзий 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.
134. Сергиенко В. С., Кокшарова Т. В., Суражская М. Д., Мандзий 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.
135. Титов Е.В., Греков А.П., Рыбаченко В.И., Шевченко В.В. Изучение связи между некоторыми параметрами ИК-спектров и характеристиками реакционной способности гидразидов карбоновых кислот Теор. эксп. химия. 1968. Т. 4, № 6. С. 742-750.
136. Emmanuel S.A., Thomas S.A., Idris S.O., Iyun J.F. Syntheses of complexes of nickel (II) and manganese (II) nitrate with furancarbamide, benzoic acid hydrazide and its acetone hydrazone derivative. *Archiv. Appl. Sci. Research*. 2012. Vol. 4, N 2. P. 1203-1207.
137. Lincy A., Mahalakshmi V., Tinto A.J., Thomas J., Saban K.V. Structural, thermal and dielectric properties of cobaltous malonate single crystals grown in limited diffusion media. *Physica B: Condensed Matter*. 2010. Vol. 405, N 22. P. 4673-4677. DOI: 10.1016/j.physb.2010.08.059.
138. Hong-Lei Liu, Hong-Yan Mao, Hong-Yun Zhang, Chen Xu, Qing-An Wu, Gang Li, Yu Zhu, Hong-Wei Hou. Two novel heterometallacrowns: syntheses and crystal structures of two copper(II) complexes with malonate and o-phthalate. *Polyhedron*. 2004. Vol. 23, N 6. P. 943-948. DOI: 10.1016/j.poly.2003.11.059.
139. Sivasankar B. N., Govindarajan S. Acetate and malonate complexes of cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) with hydrazinium cation. *J. Therm. Anal. and Calorim.: An International Forum for Thermal Studies*. 1997. Vol. 48, N 6. P. 1401-1413. DOI: 10.1007/BF01983451.
140. Allan J.R., Carson B.R., Gerrard D.L., Hoey S. The thermal, spectral and magnetic studies of malonic acid compounds of some transition metal ions. *Thermochim. Acta*. 1989. Vol. 147, N 2. P. 353-359. DOI: 10.1016/0040-6031(89)85190-1.
141. Bon Kweon Koo, Jungsook Kim, Uk Lee. Synthesis and crystal structures of di- and tetra-nuclear dicarboxylate-bridged copper(II) complexes. *Inorg.*

- Chim. Acta. 2010. Vol. 363, N 8. P.1760-1766. DOI: 10.1016/j.ica.2010.02.032.
142. Veysel T.Y., Evrim S., Thöne C. Synthesis, spectral, thermal and structural characterization of $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{MAL})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ and $[\text{Cu}(\text{MAL})(\text{TEA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MAL = malonate and TEA = triethanolamine). *Trans. Met. Chem.* 2004. Vol. 29, N 3. P. 336-342. DOI: 10.1023/B:TMCH.0000020381.99658.ac.
143. Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С. Синтез и кристаллическая структура гидратированного катион-анионного комплекса (тиосемикарбазид)никеля(II) и малонат дигидрата никеля(II). *Ж. неорган. химии.* 2014. Т. 59, № 2. С. 176-183. DOI: 10.1134/S003602361402003X.
144. Subramanian P.S., Dave Paresh C., Boricha Vinod P., Srinivas D. Copper(II) diethylenetriamine perchlorato complexes bridged through varying length dicarboxylato spacers: synthesis, characterization and EPR studies. *Polyhedron.* 1998. Vol. 17, N 4. P.443-448. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00366-5.
145. Kuppusamy K., Govindarajan S. Synthesis, spectral and thermal studies of some 3d-metal hydroxybenzoate hydrazinate complexes. *Thermochim. Acta.* 1996. Vol. 274. P. 125-138.
146. Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Стоянова И.В., Самбурский С.Э. Координационные соединения фталатов 3d-металлов с никотинамидом. *Ж. общ. химии.* 2009. Т. 79, № 6. С. 1003–1010. DOI: 10.1134/S1070363209060255.
147. Кокшарова Т.В., Гриценко И.С. Координационные соединения фталатов 3d-металлов с семикарбазидом. *Ж. общ. химии.* 2011. Т. 81, № 3. С. 407-412. DOI: 10.1134/S1070363211030108.
148. Mistri S., Zangrando E., Farnetti E., Manna S. Ch. 3D supramolecular networks of Mn(II)-5-sulfosalicylate assembled with 4,4' -dipyridyl N,N' -dioxide and 4,4' -dipyridyl: Structure, photoluminescence and DFT calculations. *Polyhedron.* 2015. Vol. 89, N 29. P. 250–259.

149. Wu G., Liu Z.-F., Guo L., Li H.-H. Syntheses, Crystal Structures and Physical Properties of Cd(II) and Mn(II) Complexes with Trans-1,2-di(4-pyrindyl)ethylene and P-(carboxyl-methyloxy)-benzenecarboxylic. Acid J. Chem. Crystallogr. 2011. Vol. 41, N 11. P. 1673–1679.
150. Yan C.-F., Jiang F.-L., Chen L., Feng R., Yang M., Hong M.-C. The d₁₀ metal-sulfosalicylate complexes: Herring-bone, ladder and double-stranded chain frameworks with green luminescences. J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182, N.11. P. 3162–3170.
151. Lu Zh., Wen L., Ni Zh., Li Y., Zhu H., Meng Q. Syntheses, Structures, and Photoluminescent and Magnetic Studies of Metal-Organic Frameworks Assembled with 5-Sulfosalicylic Acid and 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene. Cryst. Growth Design. 2007. Vol. 7, N.2. P. 268–274.
152. 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 Phenylacetydrazide: Crystal Structure of [Ni(L)₃]HSSal · 3H₂O (L is Phenylacetydrazide, and HSSal²⁻ is 5-Sulfosalicylic Acid Anion). *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44, № 11. P. 678-687.
153. Fabbrizzi L., Licchelli M., Pallavicini P., Sacchi D., Taglietti A. Sensing of transition metals through fluorescence quenching or enhancement. A review. *Analyst.* 1996. Vol. 121, N 12. P. 1763. DOI: 10.1039/an9962101763
154. Campbell M.J.M., Grzeskowiak R. Some copper complexes of semicarbazide. *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1968. Vol. 30, №7. P. 1865-1871.
155. Lajunen L.H.J., Kokkonen P. Solid state decomposition studies of some metal(II) salicylato complexes. *Thermochim. Acta.* 1985. Vol. 85. P. 55-58.
156. Nothenberg M.S., de Souza A.R., Matos J.R. Synthesis and physicochemical characterization of rhodium sulfosalicylate. *Polyhedron.* 2000. Vol. 19. N 11. P. 1305-1309.

157. Кокшарова Т. В., Голуб В. О., Мандзий Т. В. Координационные соединения арилкарбоксилатов меди(II) с бензгидразидом. *Укр. хим. журн.* 2018. Т. 84, №6. С. 79–85.
158. Nuburg S.C., Baker R.J., Szymański J.T. Crystal and molecular structure of bis(N-benzoylhydrazine)copper(II) pentachlorotricuprate(I), a new complex containing copper in mixed oxidation states. *Inorg. Chem.* 1971. **10**: 138.
159. Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической химии. Под ред. А.П. Арзамасцева. -М.: Медицина, 1995.
160. Prout C. K., Carruthers J. R., Rossotti J. C. Structure and Stability of Carboxylate Complexes. IX. Crystal and Molecular Structure of Copper(II) Phthalate Monohydrate // *J. Chem. Soc. A.* –1971. -P. 3350-3354.
161. Lajunen L. H. J., Kokkonen P. Solid state decomposition studies of some metal(II) salicylate complexes. *Thermochim. Acta.* 1985. **85**. P. 55-58.
162. Kuppusamy K., Govindarajan S. Synthesis, spectral and thermal studies of some 3d-metal hydroxybenzoate hydrazinate complexes. *Thermochim. Acta.* 1996. **274**. P. 125-138.
163. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. 1989. 448 с.

ДОДАТКИ

Таблиця А. 1 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{Benz}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Брутто-формула	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{NiO}_{11}$
M	823,53
Розмір кристалу, мм	0,32 x 0,17 x 0,05
Сингонія, пр. гр.	Триклінна, <i>P</i> -1
Температура, К	293(2)
Параметри комірки:	
<i>a</i> , Å	16,618(4)
<i>b</i> , Å	10,181(3)
<i>c</i> , Å	24,905(5)
β , град.	104,24(2)
<i>V</i> , Å ³	4084,0(18)
<i>Z</i>	4
$\rho_{(\text{обч})}$, г/см ³	1,339
μ , мм ⁻¹	1,233
<i>F</i> (000)	1736
Область θ , град	4,71 -64,95
Інтервали індексів	-19 $\leq h \leq$ 19 -11 $\leq k \leq$ 11 -29 $\leq l \leq$ 29
Загальне число відбиттів (<i>R</i> (int))	23014 (0,0396)
Число незалежних відбиттів	6868
Число відбиттів з $I > 2\sigma(I)$	6345
Число уточнюваних параметрів	562
<i>GOOF</i> по F^2	0,993
$[I > 2\sigma(I)]$	0,043; 0,1206
R_1, wR_2 (за усіма даними)	0,072; 0,1405
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0,830/0,996
Залишкова електронна густина	
(min/max), e/Å ³	-0,119/0,184

Таблиця А.2. Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{Benz}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å
Ni(1)-O(1)	2,0553(17)	N(6)-C(9)	1,324(3)
Ni(1)-O(2)	2,0555(16)	N(6)-N(5)	1,419(2)
Ni(1)-O(3)	2,0552(17)	O(1)-C(1)	1,246(3)
Ni(1)-N(5)	2,082(2)	O(2)-C(9)	1,237(3)
Ni(1)-N(1)	2,083(2)	O(3)-C(17)	1,248(3)
Ni(1)-N(3)	2,0843(18)	O(4)-C(31)	1,244(3)
N(1)-N(2)	1,416(3)	O(5)-C(31)	1,244(3)
N(2)-C(17)	1,316(3)	O(6)-C(38)	1,253(3)
N(4)-C(1)	1,319(3)	O(7)-C(38)	1,254(3)
N(4)-N(3)	1,416(3)	C(1)-C(2)	1,504(3)
Кут	ω , град	Кут	ω , град
O(1)-Ni(1)-O(2)	95,42(6)	N(1)-Ni(1)-N(3)	95,57(9)
O(1)-Ni(1)-O(3)	167,36(6)	N(2)-N(1)-Ni(1)	106,98(14)
O(2)-Ni(1)-O(3)	94,05(7)	C(17)-N(2)-N(1)	117,78(19)
O(1)-Ni(1)-N(5)	96,48(8)	C(1)-N(4)-N(3)	117,38(17)
O(2)-Ni(1)-N(5)	79,45(7)	N(4)-N(3)-Ni(1)	107,42(12)
O(3)-Ni(1)-N(5)	93,47(7)	C(9)-N(6)-N(5)	118,22(18)
O(1)-Ni(1)-N(1)	91,66(8)	N(6)-N(5)-Ni(1)	107,42(13)
O(2)-Ni(1)-N(1)	89,21(8)	C(1)-O(1)-Ni(1)	112,09(14)
O(3)-Ni(1)-N(1)	80,10(7)	C(9)-O(2)-Ni(1)	113,60(14)
N(5)-Ni(1)-N(1)	166,59(8)	C(17)-O(3)-Ni(1)	111,86(15)
O(1)-Ni(1)-N(3)	79,35(7)	O(1)-C(1)-N(4)	122,2(2)
O(2)-Ni(1)-N(3)	172,98(7)	O(1)-C(1)-C(2)	119,3(2)
O(3)-Ni(1)-N(3)	91,84(7)	N(4)-C(1)-C(2)	118,49(19)
N(5)-Ni(1)-N(3)	96,39(8)		

Таблиця А.3 Геометричні параметри водневих зв'язків сполуки
[Ni(Phz)₃]Benz₂·4H₂O.

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	<DHA, град
N(6)-H(6A)...O(8)	0,86	2.06	2,898(3)	164
O(9)-H(9AA)...O(4)	0,86(4)	1.93(4)	2,767(4)	165(3)
O(9)-H(9AB)...O(6)	0,72(3)	1.98(3)	2,690(3)	168(3)
O(10)-H(10)...O(5)	0,74(4)	2.24(4)	2,959(4)	167(4)
N(5)-H(5)...O(6)	0,92(3)	2.07(3)	2,951(3)	161(2)
N(5)-H(5A)...O(5)	0,83(3)	2.14(3)	2,955(3)	167(2)
N(3)-H(3A)...O(9)	0,87(3)	2.20(3)	3,064(3)	170(2)
O(11)-H(11A)...O(6)	0,73(5)	2.27(5)	2,912(3)	146(5)
O(10)-H(10A)...O(8)	0,97(5)	2.01(5)	2,954(4)	166(4)
N(1)-H(1)...O(10)#1	0,84(3)	2.19(3)	2,962(3)	153(2)
N(2)-H(2A)...O(7)#1	0,86	1.91	2,762(2)	173
O(8)-H(8AA)...O(5)#2	0,88(4)	1.85(4)	2,729(3)	173(3)
O(11)-H(11)...O(4)#3	0,90(4)	1.96(4)	2,817(4)	159(3)
N(4)-H(4A)...O(7)#3	0,86	2,02	2,767(2)	146
N(3)-H(3)...O(9)#3	0,86(2)	2,19(2)	3,033(3)	166(2)
N(1)-H(1A)...O(11)#3	0,87(3)	2,11(3)	2,952(3)	164(3)

Симметричні претворення для еквівалентів:

#1 $x, y+1, z$ #2 $-x+2, -y, -z+2$ #3 $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$

Таблиця А. 4 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Co}(\text{Bhz})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CoN}_2\text{O}_8$
M	350.17
Колір, габитус	Рожеві призми
Размір зразка, мм	$0.35 \times 0.20 \times 0.16$
Сингонія	Триклінна
Пр. гр.	$P-1$
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	7.610(5)
b , Å	7.854(2)
c , Å	12.751(2)
α , град	75.22(3)
β , град	88.01(3)
γ , град	80.26(3)
V , Å ³	726.2(5)
Z	2
T , К	293(2)
$\rho_{(\text{обч})}$, г/см ³	1.601
μ , см ⁻¹	1.221
$F(000)$	360
Інтервал сканування θ , град	2.72–29.95
Інтервал індексів	$-10 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 9, -15 \leq l \leq 15$
Загальне число виміряних відбиттів	6231
Число незалежних відбиттів	3389
Число відбиттів $s I > 2\sigma(I)$	2074
Число уточнюваних параметрів	214
$GOOF$ по F^2	1.363
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0765,$ $wR2 = 0.1244$
R (за усіма даними)	$R1 = 0.2081,$ $wR2 = 0.2377$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	2.645, -2.038

Таблиця А.5 Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Co}(\text{Bhz})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$.

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град
Co1–O1	2.113(4)	O1Co1N1	77.3(2)
Co1–N1	2.157(5)	O4Co1N1	169.9(2)
Co1–O2	2.031(4)	O1wCo1N1	91.2(2)
Co1–O4	2.074(5)	O2Co1N1	86.4(2)
Co1–O1w	2.069(4)	O1Co1O2w	91.1(2)
Co1–O2	2.129(4)	O1wCo1O2w	89.5(2)
O1–C1	1.234(7)	O4Co1O2w	87.2(2)
O2–C8	1.240(7)	O2Co1O2w	175.2(2)
O4–C10	1.262(7)	O4Co1O1	93.6(2)
C1–N2	1.337(8)	O1wCo1O1	86.1(2)
C8–O3	1.263(8)	O2Co1O1	93.8(2)
C10–O5	1.242(6)	O1wCo1O4	92.4(2)
C8–C9	1.537(7)	O2Co1O4	90.0(2)
C9–C10	1.518(8)	O2CO1O1w	177.6(2)
C1–C2	1.484(7)		

Таблиця А.6 Геометричні параметри водневих зв'язків сполуки $[\text{Co}(\text{Bhz})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Зв'язок А–Н...Х	Відстань, Å			Кут АНХ, град	Позиція атома Х
	А...Х	А–Н	Н...Х		
N1–H1...O1w	3.204(6)	0.86	2.40	156	$-x, -y, -z$
N1–H1...O5	2.905(5)	0.86	2.46	113	$x - 1, y, z$
N2–H2...O3w	2.835(7)	0.86	2.07	148	x, y, z
O3w–H1w3...O(1)	3.026(4)	0.88(6)	2.14(4)	178(8)	$x - 1, y, z$
O3w–H2w3...O2w	2.930(5)	0.92(7)	2.06(5)	157(9)	$-x, -y, -z$
O2w–H1w2...O(3)	2.700(8)	0.69(7)	2.03(6)	166(8)	$-x, -y + 1, z$
O2w–H2w2...O5	2.731(7)	0.89(8)	1.85(9)	173(6)	$-x + 1, -y + 1, -z$
O1w–H1w...O(4)	2.700(5)	0.93(6)	1.77(5)	173(8)	$-x + 1, -y, -z$
O1w–H2w1...O(3)	2.641(5)	0.76(5)	1.88(4)	175(10)	$x, y - 1, z$

Таблиця А.7 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Cu}(\text{Phz})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Емпірична формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{14.50}$
M	712,60
Температура, К	293(2)
Сингонія, пр. гр.	Триклінна, $P-1$
Параметри комірки :	
a , Å	7,904(2)
b , Å	10,191(3)
c , Å	11,143(3)
α , град	110,12(2)
β , град	97,254(10)
γ , град	111,98(2)
V , Å ³	747,3(4)
Z , $\rho_{\text{обч}}$, г/см ³	1; 1,584
$F(000)$	367
μ , мм ⁻¹	2,414
Размір кристалу, мм	0,18 x 0,08 x 0,03
Дифрактометр	“Enraf- Nonius” CAD4
Тип сканування	ω
Випромінювання, λ , Å	CuK_{α} , 1,5418
$\Theta_{\text{min}} - Z$, $\rho_{\text{обч}}$, г/см ³ θ_{max} , град	4.42 - 62.4
Інтервали індексів:	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 20$
Число відбиттів: вимірних незалежних	3380 1880
R_{int}	0,0231
Комплектність по θ , %	79,3
T_{min} , T_{max}	0,6705, 0,9311
Метод уточнення	Повноматричний МНК по F^2
N (число уточнюваних параметрів)	203
$GOOF (F^2)$	1,03
$R_{hkl} [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0552$; $wR2 = 0,1471$
R_{hkl} (за усіма даними)	$R1 = 0,0654$; $wR2 = 0,1576$
Δ_{max} , Δ_{min} e/Å ³	1,286 and -0,590

Таблиця А.8 Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Cu}(\text{Phz})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å
Cu(1)-O(1)	1.912(4)	N(2)-N(1)	1.422(6)
Cu(1)-O(2)	1.887(4)	N(2)-C(4)	1.310(8)
O(1)-C(1)	1.275(7)	C(4)-C(5)	1.509(8)
O(2)-C(2)	1.272(7)	C(5)-C(6)	1.518(8)
O(3)-C(2)	1.239(7)	C(6)-C(7)	1.375(9)
O(4)-C(1)	1.234(7)	C(7)-C(8)	1.374(10)
C(1)-C(3)	1.484(8)	C(8)-C(9)	1.334(11)
C(2)-C(3)	1.492(8)	C(9)-C(10)	1.374(12)
Cu(2)-O(5)	1.958(4)	C(6)-C(11)	1.366(9)
Cu(2)-N(1)	1.983(5)	C(11)-C(10)	1.378(11)
O(5)-C(4)	1.255(7)		
Кут	ω , град	Кут	ω , град

Таблиця А.9 Геометричні параметри водневих зв'язків сполуки $[\text{Cu}(\text{Phz})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

D – H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Кут град	DHA,
N(1)-H(1B)...O(8)	0.90	2.12	2.80(2)	132	
N(1)-H(1A)...O(2)	0.90	2.08	2.862(6)	144	
N(2)-H(2A)...O(6)	0.86	1.84	2.688(8)	169	
O(7)-H(71)...O(8)#1	0.85	1.55	2.40(2)	179	
N(1)-(1A)...O(1)#2	0.90	2.53	3.311(6)	146	
O(6)-H(6)...O(4)#2	0.86	1.90	2.761(7)	179	
N(1)-H(1B)...O(7)#3	0.90	2.20	3.056(8)	160	
O(6)-H(61)...O(7)#4	0.85	2.02	2.866(9)	179	
O(7)-H(7)...O(3)#5	0.85	1.86	2.712(7)	179	

Симметричні претворення еквівалентних атомів:

#1 $x, y, z-1$ #2 $-x+1, -y, -z$ #3 $x, y, z+1$ #4 $x+1, y, z+1$

#5 $-x, -y-1, -z-1$

Таблиця А.10 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_3\text{Ssal} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{ClCoN}_6\text{O}_{11}\text{S}$
M	751.0
Колір, габитус	Помаранчеві призми
Размір зразка, мм	
Сингонія	Триклінна
Пр. гр.	$P1$
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	9.948(2)
b , Å	13.288(3)
c , Å	14.710(3)
α , град	109.39(3)
β , град	95.60
γ , град	110.38°
V , Å ³	1668.7(6)
Z	2
T , К	293
$\rho_{(\text{обч})}$, г/см ³	1.495
μ , см ⁻¹	5.936
$F(000)$	772
Інтервал сканування θ , град	2.72–29.95
Інтервал індексів	
Загальне число виміряних відбиттів	5744
Число незалежних відбиттів	
Число відбиттів $s I > 2\sigma(I)$	
Число уточнюваних параметрів	
$GOOF$ по F^2	
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0570$ $wR_2 = 0.1396$
R (за усіма даними)	$R_1 = 0.1584$ $wR_2 = 0.1787$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	

Таблиця А.11 Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_3\text{Ssal} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град
Co(1)–O(1)	2.090(4)	O(1)Co(1)N(1)	77.5(2)
Co(1)–O(2)	2.071(4)	O(2)Co(1)N(3)	76.9(2)
Co(1)–O(3)	2.065(4)	O(3)Co(1)N(5)	77.5(2)
Co(1)–N(1)	2.142(4)	O(1)Co(1)O(2)	86.4(2)
Co(1)–N(3)	2.133(5)	O(1)Co(1)O(3)	96.0(2)
Co(1)–N(5)	2.158(5)	O(1)Co(1)N(3)	167.8(2)
O(1)–C(1)	1.261(6)	O(1)Co(1)N(5)	94.4(2)
C(1)–N(2)	1.326(7)	O(2)Co(1)O(3)	86.4(2)
N(1)–N(2)	1.430(6)	O(2)Co(1)N(5)	162.3(2)
C(1)–N(2)	1.252(6)	N(1)Co(1)N(3)	95.1(2)
C(8)–N(4)	1.338(7)	N(3)Co(1)N(5)	96.0(2)
N(3)–N(2)	1.408(6)	N(1)Co(1)N(5)	94.7(2)
O(3)–C(15)	1.254(6)	N(1)Co(1)O(2)	102.0(2)
C(15)–N(6)	1.329(6)	N(1)Co(1)N(3)	95.1(2)
N(5)–N(6)	1.418(6)	N(1)Co(1)O(3)	169.6(2)
		N(3)Co(1)O(3)	92.6(2)

Таблиця А.12 Геометричні параметри водневих зв'язків сполуки
 $[\text{Co}(\text{Bhz})_3](\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_3\text{Ssal} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Зв'язок А–Н...Х	Відстань, Å			Кут АНХ, град	Позиція атома Х
	А...Х	А–Н	Н...Х		
N(1)–H(1)...O(4)	3.066(7)	0.86	2.59	116	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
N(1)–H(1)...Cl(1)	3.430(5)	0.86	2.80	131	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
N(2)–H(2)...O(6)	2.884(7)	0.86	2.13	147	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
N(2)–H(2)...S(1)	3.631(4)	0.86	2.95	139	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
N(3)–H(3)...Cl(1)	3.264(5)	0.86	2.57	138	x, y, z
N(4)–H(4)...O(4)	2.849(8)	0.86	2.26	126	x, y, z
N(5)–H(5)...O(1wB)	2.852(7)	0.86	2.22	130	x, y, z
N(6)–H(6) ...O(5)	2.766(5)	0.86	1.95	158	$X - 1, y, z$
O(9)–H(9o)...O(8)	2.603(5)	0.94(3)	1.92(2)	128(11)	x, y, z
O(1h)–H(1h)...Cl(1)	3.136(4)	0.74(3)	2.40(3)	174(9)	$-x + 2, -y + 1, -z$
O((7)–H(7o)...O(1h)	2.572(6)	0.83(4)	1.91(5)	160(11)	x, y, z

Таблиця А.13 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]_3(\text{HSSal})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot i\text{-Pr}$

Емпірична формула	$\text{C}_{6,68} \text{H}_{9,64} \text{N}_{1,64} \text{Ni}_{0,27} \text{O}_{3,18} \text{S}_{0,27}$
M	188,55
Колір	Блакитний
Размір зразка, мм	0,3 x 0,22 x 0,04
Сингонія	Триклінна
Пр. гр.	P -1
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	17,48710
b , Å	17,58920
c , Å	19,33940
α , град	109,238
β , град	106,848
γ , град	103,736
V , Å ³	4997,07
Z	22,00
T , К	293
$\rho_{(\text{обч})}$, г/см ³	1,378
μ , мм ⁻¹	1,986
$F(000)$	2170
Інтервал сканування θ , град	4,092 to 68,437
Інтервал індексів	-21 $\leq h \leq$ 21, -21 $\leq k \leq$ 21, -22 $\leq l \leq$ 23
Загальне число вимірних відбиттів	113424
R_{int}	0,0254
Комплектність по θ , %	99,2
Число незалежних відбиттів	18105
Число уточнюваних параметрів	1339
$GOOF$ по F^2	1,060
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0524$, $wR_2 = 0,1454$
R (за усіма даними)	$R_1 = 0,0566$, $wR_2 = 0,1476$
Δ_{max} , Δ_{min} e/Å ³	0,858/ -0,734

Таблиця А.14 Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Ni}(\text{Bhz})_3]_3(\text{HSSal})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot i\text{-Pr}$

Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å
Ni-O(201)	2.0390(18)	S(21)-O(42)	1.435(2)
Ni-O(101)	2.0432(19)	S(21)-O(43)	1.4506(19)
Ni-O(301)	2.0579(18)	S(21)-O(41)	1.463(2)
Ni-N(302)	2.079(2)	S(21)-C(21)	1.761(3)
Ni-N(102)	2.090(2)	S(31)-O(31)	1.437(2)
Ni-N(202)	2.099(2)	S(31)-O(32)	1.443(2)
O(801)-Ni(1)	2.0449(19)	S(31)-O(33)	1.472(2)
O(401)-Ni(3)#1	2.0457(19)	S(31)-C(31)	1.771(3)
O(901)-Ni(3)	2.052(2)	S(11)-O(12)	1.418(2)
N(402)-Ni(3)#1	2.089(2)	S(11)-O(13)	1.436(3)
N(702)-Ni(1)	2.101(2)	S(11)-O(11)	1.479(2)
N(902)-Ni(3)	2.093(2)	N(501)-C(501)	1.336(3)
O(501)-Ni(1)#2	2.0497(18)	N(501)-N(502)	1.414(3)
O(701)-Ni(1)	2.0730(19)	N(501)-H(501)	0.8600
N(502)-Ni(1)#2	2.088(2)	N(501)-C(501)	1.336(3)
N(802)-Ni(1)	2.095(2)	N(501)-N(502)	1.414(3)
N(602)-Ni(3)#3	2.097(2)	N(501)-H(501)	0.8600
O(601)-Ni(3)#3	2.0600(19)	N(501)-C(501)	1.336(3)
N(102)-N(101)	1.420(3)	N(202)-N(201)	1.417(3)
N(501)-C(501)	1.336(3)	N(901)-N(902)	1.425(3)
N(501)-N(502)	1.414(3)	N(702)-N(701)	1.417(3)
N(501)-H(501)	0.8600	N(601)-N(602)	1.415(3)

Продовження таблиці А.14

Кут	ω , град	Кут	ω , град
O(201)-Ni-O(101)	88.46(8)	N(401)-N(402)-Ni(3)#1	107.25(15)
O(201)-Ni-O(301)	89.83(7)	Ni(3)#1-N(402)-H(40A)	110.3
O(101)-Ni-O(301)	93.70(8)	Ni(3)#1-N(402)-H(40B)	110.3
O(201)-Ni-N(302)	92.47(9)	C(101)-O(101)-Ni	113.19(17)
O(101)-Ni-N(302)	173.16(8)	N(201)-N(202)-Ni	106.95(15)
O(301)-Ni-N(302)	79.53(8)	Ni-N(202)-H(20A)	110.3
O(201)-Ni-N(102)	167.99(8)	Ni-N(202)-H(20B)	110.3
O(101)-Ni-N(102)	79.55(8)	O(42)-S(21)-O(43)	114.47(14)
O(301)-Ni-N(102)	91.44(8)	O(42)-S(21)-O(41)	112.45(16)
N(302)-Ni-N(102)	99.51(9)	O(43)-S(21)-O(41)	110.53(13)
O(201)-Ni-N(202)	79.38(8)	O(42)-S(21)-C(21)	106.46(13)
O(101)-Ni-N(202)	91.94(9)	O(43)-S(21)-C(21)	107.40(12)
O(301)-Ni-N(202)	167.69(8)	O(41)-S(21)-C(21)	104.85(13)
N(302)-Ni-N(202)	94.89(9)	O(31)-S(31)-O(32)	114.78(16)
N(102)-Ni-N(202)	100.34(9)	O(31)-S(31)-O(33)	111.30(15)
C(801)-O(801)-Ni(1)	112.75(17)	O(32)-S(31)-O(33)	109.99(16)
C(301)-O(301)-Ni	112.92(16)	O(31)-S(31)-C(31)	107.30(14)
C(201)-O(201)-Ni	114.00(17)	O(32)-S(31)-C(31)	107.27(13)
N(101)-N(102)-Ni	106.65(15)	O(33)-S(31)-C(31)	105.68(13)
Ni-N(102)-H(10A)	110.4	O(12)-S(11)-O(13)	114.73(19)
Ni-N(102)-H(10B)	110.4	O(12)-S(11)-O(11)	112.22(17)
C(401)-O(401)-Ni(3)#1	113.79(17)	O(13)-S(11)-O(11)	109.83(17)
C(901)-O(901)-Ni(3)	113.05(18)	O(12)-S(11)-C(11)	106.15(14)

Таблиця А.15 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

Емпірична формула	$\text{C}_8\text{H}_{7,43}\text{N}_{1,14}\text{O}_4 \text{S}_{0,57} \text{Zn}_{0,29}$
M	220,58
Колір	Білий
Размір зразка, мм	0,24 x 0,15 x 0,15
Сингонія	моноклінна
Пр. гр.	P 21/n
Параметри елементарної комірки:	
$a, \text{Å}$	7,67520
$b, \text{Å}$	17,34510
$c, \text{Å}$	11,60490
$\alpha, \text{град}$	90,00
$\beta, \text{град}$	95,4730
$\gamma, \text{град}$	90,00
$V, \text{Å}^3$	1537,88
Z	7,00
T, K	292
$\rho_{(\text{обч})}, \text{Г/см}^3$	1,667
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3,084
$F(000)$	792,0
Інтервал сканування θ , град	4,599 to 68,408°
Інтервал індексів	-8 $\leq h \leq$ 9, -20 $\leq k \leq$ 20, -13 $\leq l \leq$ 13
Загальне число вимірних відбиттів	21762
R_{int}	0,0361
Комплектність по θ , %	99,9
Число незалежних відбиттів	2812
Число уточнюваних параметрів	225
$GOOF$ по F^2	1,087
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0344, wR_2 = 0.0947$
R (за усіма даними)	$R_1 = 0.0354, wR_2 = 0.0955$
$\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}} e/\text{Å}^3$	0,619 / -0,394

Таблиця А.16 Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å
Zn-O(3AA)#1	2.0706(13)	N(1)-C(3)	1.334(2)
Zn-O(3AA)	2.0706(13)	N(1)-H(1)	0.8600
Zn-N(2)#1	2.1044(18)	O(3AA)-C(3)	1.243(2)
Zn-N(2)	2.1044(18)	O(2AA)-C(4)	1.307(2)
Zn-O(0AA)#1	2.1788(14)	O(2AA)-H(2AA)	0.8200
Zn-O(0AA)	2.1789(14)	O-C(0BA)	1.340(2)
S-O(2)	1.4520(15)	O-H(0)	0.8200
S-O(1)	1.4541(14)	N(2)-N(1)	1.415(2)
S-O(0AA)	1.4635(14)	O(1AA)-C(4)	1.227(2)
S-C(4BA)	1.7615(17)		
Кут	ω , град	Кут	ω , град
(3AA)#1-Zn-O(3AA)	180.0	O(2)-S-O(0AA)	110.13(9)
O(3AA)#1-Zn-N(2)#1	79.25(6)	O(1)-S-O(0AA)	112.06(8)
O(3AA)-Zn-N(2)#1	100.75(6)	O(2)-S-C(4BA)	106.39(8)
O(3AA)#1-Zn-N(2)	100.75(6)	O(1)-S-C(4BA)	107.30(8)
O(3AA)-Zn-N(2)	79.25(6)	O(0AA)-S-C(4BA)	106.58(8)
N(2)#1-Zn-N(2)	180.0	S-O(0AA)-Zn	131.07(8)
O(3AA)#1-Zn-O(0AA)#1	89.94(5)	C(3)-O(3AA)-Zn	113.12(12)
O(3AA)-Zn-O(0AA)#1	90.06(5)	C(4)-O(2AA)-H(2AA)	109.5
N(2)#1-Zn-O(0AA)#1	89.22(7)	C(0BA)-O-H(0)	109.5
N(2)-Zn-O(0AA)#1	90.78(7)	N(1)-N(2)-Zn	106.84(11)
O(3AA)#1-Zn-O(0AA)	90.06(5)	C(3)-N(1)-N(2)	118.51(15)
O(3AA)-Zn-O(0AA)	89.94(5)	C(3)-N(1)-H(1)	120.7
N(2)#1-Zn-O(0AA)	90.78(7)	N(2)-N(1)-H(1)	120.7
N(2)-Zn-O(0AA)	89.22(7)	O(3AA)-C(3)-N(1)	121.35(17)
O(0AA)#1-Zn-O(0AA)	180.0	C(8AA)-C(4BA)-S	121.30(14)
O(2)-S-O(1)	113.91(9)	C(9AA)-C(4BA)-S	118.43(13)

Таблиця А.17 Геометричні параметри водневих зв'язків сполуки
 $[\text{Zn}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

D – H...A	Відстань, Å			<DHA, град	Позиція атома X
	D–H,	H...A,	D...A,		
O-H0 ...O1AA	0.82	1.904	2.619	145	x,y,z
O2AA -H2AA ...O0AA	0.82	2.779	3,36	128	-x+1/2,+y+1/2,-z+1/2+1
O2AA-H2AA ...O2	0.82	1,877	2,69	170	-x+1/2,+y+1/2,-z+1/2+1
O-H0...O1	0.82	2,614	3,12	121	x-1/2,-y+1/2+1,+z-1/2
N2-H2...O1AA	0.86	2,013	2,87	177	-x-1/2,+y-1/2,-z+1/2+1
N2-H2 ...O1	0.86	2.775	3,04	100	-x,-y+1,-z+2
N1-H1...O1	0,86	2,12	2,806	136	x-1,+y,+z

Таблиця А.18 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Емпірична формула	$\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{SNi}$
M	773,41
Колір	Блакитний
Размір зразка, мм	$0,08 \times 0,08 \times 0,05$
Сингонія	Триклінна
Пр. гр.	P -1
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	10,279(2)
b , Å	11,120(2)
c , Å	18,007(4)
α , град	72,60(3)
β , град	78,82(3)
γ , град	71,91(3)
V , Å ³	1855,4(6)
Z	2
T , К	293
ρ (обч), г/см ³	1,395
μ , мм ⁻¹	1,857
$F(000)$	804
Інтервал сканування θ , град	4,55–60,00
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 11,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-20 \leq l \leq 20$
Загальне число виміряних відбиттів	7435
R_{int}	0,020
Комплектність по θ , %	79,2
Число незалежних відбиттів	4375
Число уточнюваних параметрів	487
$GOOF$ по F^2	1,090
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,085; \quad wR_2 = 0,203$
R (за усіма даними)	$R_1 = 0,110, \quad wR_2 = 0,225$
$\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}}$ e/Å ³	1,007/ -1,395

Таблиця А.19 Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å
Ni(1)-O(1)	2,048(4)	S(1)-O(5)	1,447(5)
Ni(1)-O(2)	2,066(4)	S(1)-O(5)	1.48(6)
Ni(1)-O(3)	2,051(4)	N(5)-N(6)	1.323(8)
Ni(1)-N(1)	2,085(5)	N(2)-C(1)	1.313(8)
Ni(1)-N(3)	2,083(5)	N(4)-C(2)	1.313(8)
Ni(1)-N(5)	2,073(5)	S(1)-O(4)	1.434(4)
O(1)-C(1)	1,258(7)	S(1)-O(5)	1.447(5)
O(2)-C(2)	1,234(8)	S(1)-O(6)	1.458(5)
O(3)-C(3)	1,223(8)	S(1)-C(25)	1.765(5)
N(1)-N(2)	1,415(6)	C(28)-O(7)	1.352(7)
N(3)-N(4)	1,425(7)	C(31)-O(8)	1.235(7)
S(1)-O(4)	1,434(4)	C(31)-O(9)	1.269(7)
Кут	ω , град	Кут	ω , град
O(1)-Ni(1)-O(2)	93.79(17)	N(4)-N(3)-Ni(1)	106.0(3)
O(1)-Ni(1)-O(3)	90.21(18)	N(6)-N(5)-Ni(1)	107.3(3)
O(3)-Ni(1)-O(2)	92.83(18)	C(1)-O(1)-Ni(1)	112.5(4)
O(1)-Ni(1)-N(1)	80.23(17)	C(2)-O(2)-Ni(1)	112.2(4)
O(1)-Ni(1)-N(3)	90.94(18)	C(3)-O(3)-Ni(1)	113.3(4)
O(1)-Ni(1)-N(5)	168.17(17)	C(1)-N(2)-N(1)	119.0(5)
O(2)-Ni(1)-N(1)	172.83(18)	C(2)-N(4)-N(3)	118.6(5)
O(2)-Ni(1)-N(3)	79.34(17)	C(3)-N(6)-N(5)	117.9(5)
N(2)-C(1)-C(4)	117.1(5)	N(4)-C(2)-C(11)	117.1(6)
O(2)-Ni(1)-N(5)	92.38(19)	N(3)-Ni(1)-N(1)	96.71(18)
O(3)-Ni(1)-N(1)	91.15(18)	N(5)-Ni(1)-N(1)	94.21(19)
O(3)-Ni(1)-N(3)	172.14(18)	N(5)-Ni(1)-N(3)	100.13(18)
O(3)-Ni(1)-N(5)	79.40(18)	N(2)-N(1)-Ni(1)	106.5(3)

Таблиця А.20 Геометричні параметри водневих зв'язків сполуки $[\text{Ni}(\text{Phz})_3]\text{HSSal}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

D – H...A, D...A	D...H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Угол DHA, град
N(1)-H(1B)...O(11)	0.90	2,21	3.026(7)	151,00
N(3)-H(3B)...O(6)	0.90	1,98	2.876(7)	172,00
N(4)-H(4C)...O(10)	0.86	2,00	2.829(7)	161,00
N(5)-H(5A)...O(5)	0.90	2,30	2.946(6)	129,00
O(7)-H(7w)...O(9)	0.73(5)	1.78(5)	2.475(7)	160(6)
O(11)-H(111)...O(12)	0.80	1,93	2.735(7)	179,00
O(12)-H(121)...O(6)	0.80	1,93	2.731(7)	179,00
N(1)-H(1A)...O(7)#1	0.90	2,00	2.888(6)	167,00
N(3)-H(3A)...O(8)#2	0.90	1,99	2.800(6)	171,00
O(10)-H(101)...O(9)#2	0.80	1,90	2.702(7)	180,00
O(11)-H(112)...O(8)#2	0.80	1,88	2.683(6)	180,00
N(2)-H(2A)...O(11)#3	0.86	1,98	2.811(6)	162,00
N(5)-H(5B)...O(4)#4	0.90	2,03	2.889(7)	160,00
N(6)-H(6C)...O(10)#5	0.86	2,14	2.966(7)	160,00
O(12)-H(122)...O(5)#4	0.80	1,98	2.781(7)	180,00
O(10)-H(102)...O(12)#6	0.80	2,00	2.804(7)	180,00
O(10)...N(4)			2.830(7)	
O(10)...O(12)#6			2.801(7)	
O(10)...O(9)#2			2.687(7)	
O(10)...N(6)#7			2.960(6)	
O(11)...N(1)			3.020(7)	
O(11)...N(2)#8			2.801(7)	
O(11)...O(12)			2.753(7)	
O(11)...O(8)#2			2.676(6)	
O(12)...O(6)			2.730(7)	

Симетричні перетворення координат атомів А: #1 $x-1, y+1, z$; #2 $x, y+1, z$; #3 $-x+1, -y+1, -z+1$; #4 $-x+1, -y, -z+1$; #5 $x-1, y, z$; 6 $-x+1, -y, -z$; 7 $x+1, y, z$; 8 $-x, -y, -z$. Відсутність індексу # n ($n = 1-8$) відповідає початковим координатам атомів А (x, y, z).

Таблиця А.21 Кристалографічні дані, параметри експерименту та уточнення Структури сполуки $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

Емпірична формула	$\text{C}_8\text{H}_{7,43}\text{Cu}_{0,29}\text{N}_{1,14}\text{O}_4\text{S}_{0,57}$
M	220,05
Колір	Блакитно-зелений
Размір зразка, мм	0,15 x 0,14 x 0,07
Сингонія	моноклінна
Пр. гр.	P 21/n
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	7,72320(10)
b , Å	17,3223(3)
c , Å	11,4765(2)
α , град	90,00
β , град	95,850(2)°
γ , град	90,00
V , Å ³	1527,37(4)
Z	7,00
T , К	293
$\rho_{(\text{обч})}$, г/см ³	1,675
μ , мм ⁻¹	2,998
$F(000)$	790,0
Інтервал сканування θ , град	4,639 to 68,410°
Інтервал індексів	-9<= h <=9, -20<= k <=20, -13<= l <=13
Загальне число вимірних відбиттів	20970
R_{int}	0,0256
Комплектність по θ , %	99,9
Число незалежних відбиттів	2786
Число уточнюваних параметрів	225
$GOOF$ по F^2	1,026
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0429$; $wR_2 = 0,1240$
R (за усіма даними)	$R_1 = 0,0465$; $wR_2 = 0,1275$
Δ_{max} , Δ_{min} e/Å ³	0,534/ -0,417

Таблиця А.22 Міжатомні відстані (d , Å) і валентні кути (ω , град.) в структурі сполуки $[\text{Cu}(\text{Bhz})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å
Cu(0A)-O(2AA)#1	1,9551(18)	N(2)-H(2)	0,8600
Cu(0A)-O(2AA)	1,9551(18)	C(0BA)-O(4)	1,345(3)
Cu(0A)-N	1,996(2)	N-H(0A)	0,8900
Cu(0A)-N#1	1,996(2)	N-H(0B)	0,8900
Cu(0A)-O	2,411(2)	O(4)-H(4)	0,8200
Cu(0A)-O#1	2,411(2)	O(0AA)-C(4)	1,302(3)
S-O(3)	1,436(2)	O(0AA)-H(0AA)	0,8200
S-O	1,456(2)	O(2AA)-C(5AA)	1,258(3)
S-O(1)	1,4586(18)	N(2)-C(5AA)	1,327(3)
S-C(1BA)	1,760(2)	N(2)-N	1,410(3)
Кут	ω , град	Кут	ω , град
O(2AA)#1-Cu(0A)-O(2AA)	180.0	Cu(0A)-N-H(0A)	110.3
O(2AA)#1-Cu(0A)-N	97.38(8)	O-Cu(0A)-O#1	180.0
O(2AA)-Cu(0A)-N	82.62(8)	S-O-Cu(0A)	125.53(12)
O(2AA)#1-Cu(0A)-N#1	82.62(8)	C(5AA)-O(2AA)-Cu(0A)	112.80(16)
O(2AA)-Cu(0A)-N#1	97.37(8)	C(8AA)-C(1BA)-S	121.85(18)
N-Cu(0A)-N#1	180.0	C(2BA)-C(1BA)-S	118.15(18)
O(2AA)#1-Cu(0A)-O	89.18(8)	N(2)-N-Cu(0A)	107.03(14)
O(2AA)-Cu(0A)-O	90.82(8)	N(2)-N-H(0A)	110.3
N-Cu(0A)-O	91.97(9)	O(3)-S-O	110.00(15)
N#1-Cu(0A)-O	88.03(9)	O(3)-S-O(1)	113.73(14)
O(2AA)#1-Cu(0A)-O#1	90.82(8)	O-S-O(1)	111.92(12)
O(2AA)-Cu(0A)-O#1	89.17(8)	O(3)-S-C(1BA)	107.26(13)
N-Cu(0A)-O#1	88.03(9)	O-S-C(1BA)	106.46(12)
N#1-Cu(0A)-O#1	91.97(9)	O(1)-S-C(1BA)	107.06(10)