

УДК 546-386:535.343-15

Роман Л.Ю., викл.; Чундак С.Ю., д.х.н., проф.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Zn(II) З САЛІЦИЛАЛЬГІДРАЗОНОМ БЕНЗЕНОВОЇ КИСЛОТИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46, 88000, м. Ужгород
e-mail: lukachinec@ukr.net

Саліцилальгідрозони карбонових кислот, як представники органічних похідних гідразину, здавна відомі як біологічно активні речовини [1-3].

У хімії координаційних сполук вони представляють собою лігандні системи, які

можуть існувати у вигляді кількох таутомерних форм [4]. Отже, існує принципова можливість реалізації координаційних сполук, які містять або нейтральну амідогідразонову, або гідразон- α -оксиазонову форму ліганду (Рис.1.).

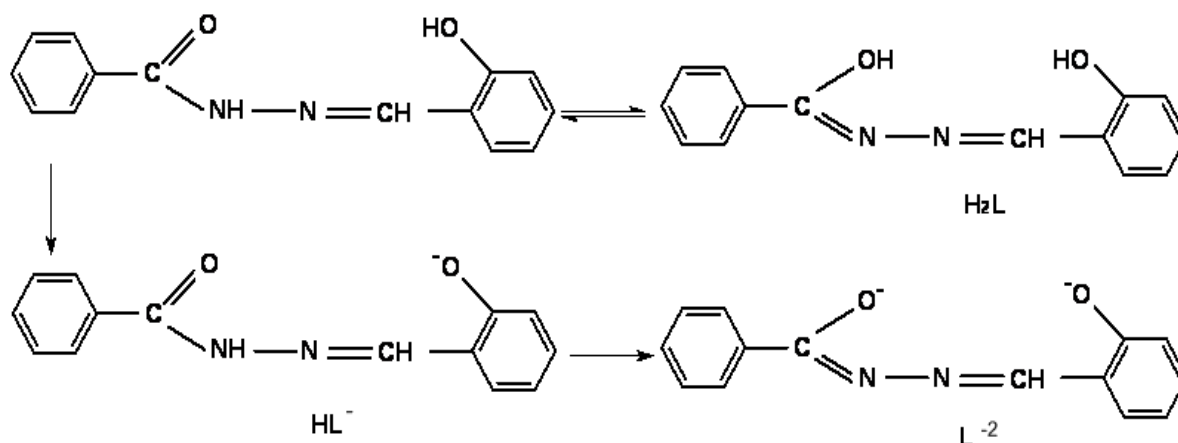


Рис. 1. Загальні формули та таутомерія саліцилальгідрозонів карбонових кислот.

Комплексоутворюючі властивості саліцилальгідрозонів карбонових кислот [5-15] досліджувались вченими ще у минулому столітті, але більшість їх праць, в основному, були спрямовані на встановлення умов синтезу координаційних сполук. Склад та структуру координаційних сполук запропоновано авторами [4] на основі методів елементного і ІЧ-спектроскопічного аналізів. У літературних джерелах у обмеженій кількості зустрічаються відомості про кристалічну структуру та біологічні властивості координаційних сполук

саліцилальгідрозонів бензенових кислот із металами II-Б групи.

Таким чином, у даній роботі представлено синтез координаційних сполук Цинку(II) з саліцилальгідразоном бензенової кислоти, обговорення та результати дослідження їх структур, виявлення донорних атомів, що беруть участь у координації, таутомерної форми ліганду, яка координується до центрального іону металу, а також результати досліджень біологічної активності синтезованих координаційних сполук.

Експериментальна частина

Склад і будову координаційних сполук Zn(II) з саліцилальгідрозоном бензенової кислоти вивчено методами елементного аналізу, ПМР та ІЧ-спектроскопічного аналізу. Проведено теоретичні дослідження просторової структури синтезованих координаційних сполук молекулярним та напівемпіричними (MNDO, RM1, PM3) методами з використанням пакету квантово-хімічних програм «HyperChem-8.0.8.».

Варіюючи умови проведення реакції комплексоутворення саліцилальгідрозону бензенової кислоти з нітратом і хлоридом Цинку(II) отримано координаційні сполуки різного складу. Методики синтезу приведено нижче:

[Zn(H₂L)(HL)NO₃]×H₂O (I) синтезували шляхом попереднього розчинення 2.8г Zn(NO₃)₂×6H₂O у мінімальній кількості етанолу і 4.8г СГБК у 50,0 см³ етанолу при нагріванні (молярне співвідношення Me:H₂L = 1:2). Готові гарячі розчини зливали і нагрівали у круглодонній трьохгорлій колбі із зворотнім холодильником на водяній бані (95°C) при постійному перемішуванні 15 хв. Після охолодження із розчину виділялись кристали жовтого кольору, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 64% від теоретичного. Сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинна у бензені, толуені і хлороформі. T_{пл.} = 155°C

[Zn(H₂L)(HL)Cl]×H₂O (II) отримано аналогічно попередній методиці при зливанні гарячих етанольних розчинів ZnCl₂ та ліганду при співвідношенні реагуючих компонентів Me:H₂L = 1:2. Вихід продукту становить 68% від теоретичного. Сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинна у бензені, толуені і хлороформі. T_{пл.} = 165°C

[Zn(HL)₂] (III) Координаційну сполуку отримано при додаванні до гарячого спиртового розчину 4.8г СГБК (50,0 см³ етанолу) гарячий етанольний розчин солі цинку (хлориду або нітрату), виходячи із стехіометричного співвідношення реагентів Me:H₂L = 1:2. Через годину випадає

дрібнокристалічний осад, який відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 88% від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинний у бензені, толуені і хлороформі. T_{пл.} = 168°C

[ZnL×H₂O]×H₂O (IV) До розчину 2.4г СГБК у гарячій суміші із 25,0 см³ етанолу і 2,0 см³ аміаку прилити етанольний розчин (5,0 см³), що містить 2.8г Zn(NO₃)₂×6H₂O. Молярне співвідношення реагентів Me:H₂L = 1:1. Кристали, що утворилися відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 68% від теоретичного. Координаційна сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинна – у бензені, толуені і хлороформі. T_{пл.} = 156°C

[Zn(HL)NO₃]×H₂O (V) 2.4г ліганду розчинено у 25,0 см³ етанолу при нагріванні і до нього приливали 5,0 см³ спиртового розчину, що містить 3,0г Zn(NO₃)₂×6H₂O. Молярне співвідношення реагентів Me:H₂L = 1:1. Одержаний розчин залишили повільно охолоджуватись. Кристали блідо-жовтого кольору, що утворилися через добу відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 78% від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинний у бензені, толуені і хлороформі. T_{пл.} = 170°C

[Zn(HL)Cl]×H₂O (VI) одержано відповідно до вище описаної методики, при взаємодії ZnCl₂ з СГБК, у молярному співвідношенні компонентів Me:H₂L = 1:1. Вихід продукту становить 72% від теоретичного. Сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, ацетоні, погано – у етанолі і воді, не розчинна у бензені, толуені і хлороформі. T_{пл.} = 160°C

Зауважимо, що H₂L – недисоційована (нейтральна) молекула саліцилальгідрозону бензенової кислоти (СГБК); HL⁻ – монодепротонована молекула вказаного саліцилальгідрозону; L⁻² – дидепротонована молекула визначуваного СГБК.

У якості вихідних речовин використовували комерційний 6-тиводний динітрат і безводний дихлорид Кадмію(II) марки „х.ч.“. Саліцилальгідразон бензенової кислоти синтезовано згідно [16] із гідразиду бензенової кислоти та саліцилового альдегіду марки „х.ч.“ з наступною очисткою (перекристалізацією в етанолі) і контролем складу за результатами хімічного аналізу (табл. 1.).

Будову координаційних сполук запропоновано на основі порівняння ІЧ-спектрів чистого ліганду та синтезованих сполук, які реєструвалися в таблетках КВг на приладі UR-20 та порівнянням ПМР-спектрів, які реєстрували в CD₃OD на спектрометрі "Bruker" 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС.

Враховуючи аморфність синтезованих координаційних сполук, дослідження просторової структури їх проводились молекулярним та напівемпіричними (MNDO, RM1, PM3) методами з використанням пакету квантово-хімічних програм «HyperChem-8.0.8.». Напівемпіричні розрахунки проводились з повною оптимізацією геометричних параметрів (норма градієнту не перевищувала 0.001 ккал/моль) у наближенні обмеженого методу Хартрі-Фока без урахування електронної кореляції [17]. Оптимізація геометричних

параметрів проводилась без накладання обмежень по типу симетрії, тому для попередження псевдомінімуму при розрахунках, здійснювали контроль типу стаціонарної точки (розрахунок коливальних спектрів, які не повинні містити від'ємних частот коливання).

Результати та їх обговорення

Одержані координаційні сполуки осаджуються у вигляді дрібних кристалів жовтуватого відтінку, вони стійкі на повітрі, що дає можливість працювати з ними у звичайних умовах.

Синтезовані сполуки, доведені до повітряно-сухого стану, підлягали аналізу на вміст металу, Нітрогену, Карбону, Гідрогену, Хлору. При визначенні металу наважку комплексу розкладали при нагріванні із сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот, після чого вміст металу встановлювали по відомій методиці комплексонометричного титрування [18]. Нітроген визначено по мікрометоду Дюма [19]. Карбон та Гідроген визначали методом Прегля [19], Хлор – об'ємним методом з попереднім спалюванням наважки у Оксигені [19].

Таблиця 1. Результати хімічного аналізу координаційних сполук саліцилальгідразону бензенової кислоти з нітратами та хлоридами Zn²⁺

КС	Вміст елементів, %									
	Zn		C		H		N		Cl	
	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.
СГБК	-	-	69.79±0.04	69.98	4.87±0.03	5.03	11.53±0.02	11.66	-	-
I	10.30±0.03	10.46	53.65±0.03	53.82	3.90±0.02	4.03	11.12±0.02	11.21	-	-
II	10.79±0.02	10.92	56.07±0.02	56.20	4.07±0.03	4.21	9.24±0.02	9.36	5.81±0.03	5.93
III	11.84±0.04	12.02	61.70±0.04	61.84	4.01±0.02	4.08	10.16±0.03	10.30	-	-
IV	19.13±0.02	19.25	49.37±0.04	49.51	4.10±0.04	4.16	8.14±0.03	8.25	-	-
V	16.78±0.03	17.00	43.61±0.01	43.72	3.27±0.03	3.41	10.82±0.02	10.93	-	-
VI	18.11±0.02	18.25	46.81±0.02	46.95	3.60±0.03	3.66	7.74±0.03	7.82	9.86±0.03	9.91

ІЧ-спектри синтезованих сполук та чистого некоординованого ліганду, які реєструвались у області 400 – 4000см⁻¹ містять набір частот валентних коливань груп

атомів, що є у складі саліцилальгідразону та координаційних сполук на його основі, віднесення яких приведено у таблиці 2.

Таблиця 2. Частоти деяких валентних коливань груп атомів у координаційних сполуках (КС) Цинку(II) з саліцилальгідразоном бензенової кислоти

КС	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{Zn}-\text{O})$	$\nu(\text{Zn}-\text{N})$
H ₂ L	3600	3280	1680	–	1620	–	–	–
I	3616	3252	1664	–	1624,1604	1400,1388,1334	504	604
II	3408	3192	1628	–	1608,1592	–	496	592
III	–	3160	1644	–	1624,1608	–	492	600
IV	3604,3408	–	–	1240	1624,1608	–	476	612
V	3610	3192	1636	–	1624,1604	1392,1372,1330	492	604
VI	3610	3248	1644	–	1616,1596	–	464	604

Координаційні сполуки I і II утворюються у кислому середовищі (pH ~ 4-5) при співвідношенні реагентів Me:H₂L = 1:2 і незначному їх нагріванні. У цих сполуках одна молекула ліганду координована тридентатно через атоми O(OH-групи), N(C=N) і O(C=O) [20], а інша – бідентатно через атом Оксигену депротонованої гідроксильної групи і азотиний атом Нітрогену. Будову вказаних сполук можна представити на прикладі комплексу [Zn(H₂L)(HL)Cl]×H₂O:

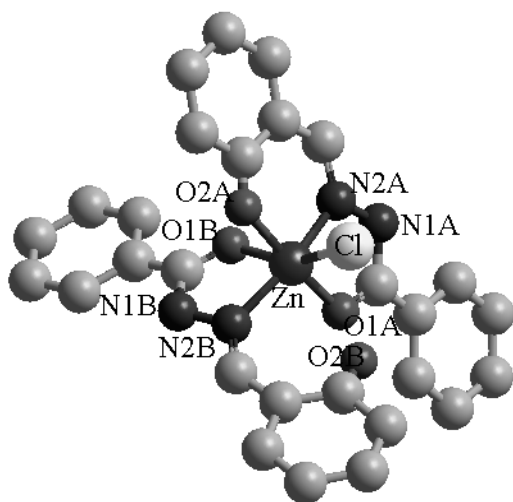


Рис. 2. Оптимізована структура координаційної сполуки [Zn(H₂L)(HL)Cl]×H₂O

В ІЧ-спектрах координаційних сполук I і II спостерігається зсув у довгохвильову область частот валентних коливань груп N-H на ~18 см⁻¹ (для I) та 88 см⁻¹ (для II) і C=O на 16 см⁻¹ (для I) та 52 см⁻¹ (для II), що вказує на координацію ліганду саме через ці атоми. Одне вакантне координаційне місце центрального атому займає молекула кислотного залишку (іони Cl⁻ чи NO₃⁻ відповідно). Доказом координації нітратогрупи у внутрішню координаційну сферу є розщеплені смуги валентних коливань NO₃⁻ з максимумами при 1400,1388,1334 см⁻¹. Розгляд частот валентних коливань зв'язку Zn-Cl не проводився, оскільки вказані частоти лежать за межами досліджуваної нами області ІЧ-спектрів (менше 400 см⁻¹). Низькочастотні смуги спектрів віднесено до коливань Zn-N (~600 см⁻¹) і Zn-O (~500 см⁻¹).

У кислому середовищі (pH ~ 4-5) при молярному співвідношенні реагентів Zn:H₂L = 1:2 синтезовано білігандну координаційну сполуку Цинку III з тридентатно-циклічною координацією обох молекул ліганду центральним іоном металу у амідогідразонівій формі через атоми Оксигену карбонільної (C=O) і депротонованої (OH) груп та азотиний атом Нітрогену. Оптимізована структура сполуки III представлена на рис.3.

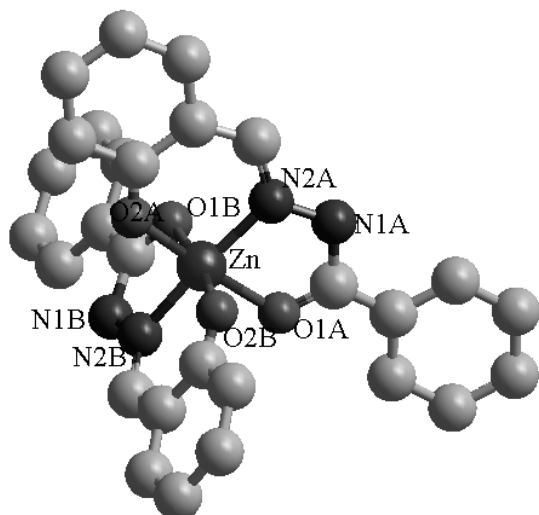


Рис. 3. Оптимізована структура координаційної сполуки $[Zn(HL)_2]$

Частота валентних коливань $\nu(C=O)$ у ІЧ-спектрі сполуки III зазнає зсуву у низькочастотну область на 36 cm^{-1} (табл. 2.), що вказує на координацію її до центрального атому [20]. У низькочастотній області спектру наявні смуги поглинання валентних коливань зв'язків $\nu(Zn-O)$ та $\nu(Zn-N)$, які вказують на гетерокоординаційне оточення іону Zn^{2+} атомами $O(OH\text{-групи})$, $N(C=N)$ і $O(C=O)$.

У лужному середовищі при $pH \sim 8$ і співвідношенні $Zn:H_2L = 1:1$ синтезовано координаційну сполуку IV. У ІЧ-спектрі даної сполуки відсутні характерні смуги валентних коливань зв'язків $\nu(OH)$, $\nu(NH)$, що вказує на їх депротонізацію в умовах синтезу і зникненні смуги $\nu(C=O)$, що свідчить про координацію H_2L до центрального іону Цинку(II) у гідрозон- α -оксиазоновій формі. В цьому випадку у спектрі з'являється смуга поглинання при 1240 cm^{-1} , яка обумовлена валентними коливаннями одинарного зв'язку C-O [19]. Смуга поглинання азотетинової групи при комплексоутворенні понижується $\sim 12\text{ cm}^{-1}$, що підтверджує участь у координації азотетинового атому Нітрогену. Коливанням зв'язку $Zn-O_{\text{ліганд}}$ відповідає смуга поглинання при 476 cm^{-1} , а $Zn-N$ – при 612 cm^{-1} . Таким чином, у координаційній сполуці IV реалізується наступний координаційний вузол (рис.4.):

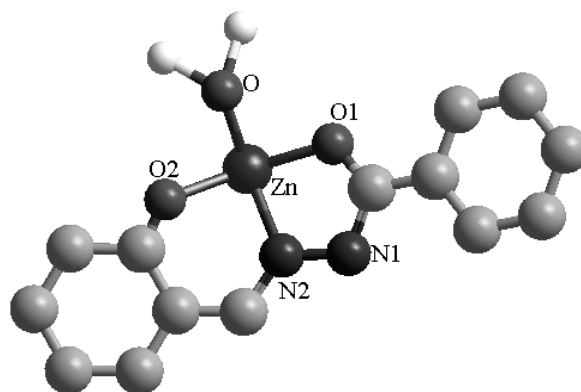


Рис. 4. Оптимізована структура координаційної сполуки $[ZnL_2 \cdot H_2O]$

У кислому середовищі ($pH \sim 4-5$) при співвідношенні реагентів $Me:L = 1:1$ синтезовано монолігандні координаційні сполуки V і VI з тридентатно-циклічною координацією ліганду центральним іоном металу у амідогідразоновій формі через атоми Оксигену карбонільної ($C=O$) і депротонованої (OH) груп і азотетиновий атом Нітрогену. Оптимізована структура однієї з координаційних сполук представлена на рис.5.

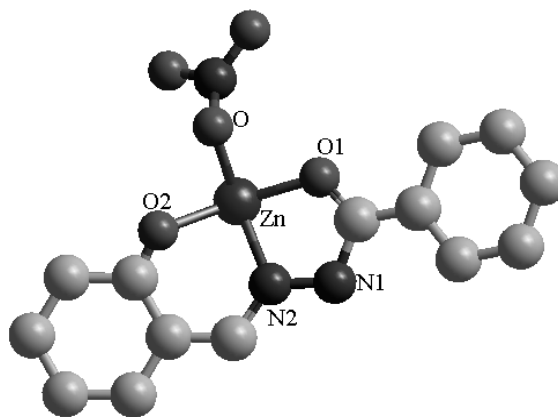


Рис. 5. Оптимізована структура координаційної сполуки $[Zn(HL)NO_3] \cdot H_2O$

Імовірно, при комплексоутворенні у кислому середовищі, з'являється надлишок HNO_3 (відповідно HCl у II і VI), у результаті чого вакантне координаційне місце займають молекули кислотного залишку.

На зазначену координацію ліганду вказують і характеристичні смуги у ПМР спектрах синтезованих координаційних

сполук та чистого саліцилальгідрозону бензенової кислоти. ПМР спектри дозволяють визначити і охарактеризувати положення у молекулах атомів Гідрогену, їх

кількість, природу і встановити структурні фрагменти гідрогенного скелету. Характеристика протонних сигналів координаційних сполук приведена у табл. 3.

Таблиця 3. Дані ПМР спектроскопії координаційних сполук Zn^{2+} з саліцилальгідрозоном бензенової кислоти

№	Координаційна сполука	δ , м.ч., J, Гц
H ₂ L	СГБК	12.152с (1H,OH); 11.329с (1H, NH); 8.671с (1H,CH=); 6.949-7.969м(4H, C ₆ H ₄ OH); 7.328-7.565м (5H, C ₆ H ₅)
I	[Zn(H ₂ L)(HL)NO ₃] \times H ₂ O	12.152с (1H,OH); 11.344с (1H, NH); 8.670с (1H,CH=); 7.019-8.142м (4H, C ₆ H ₄ OH); 7.465-7.734м (5H, C ₆ H ₅)
II	[Zn(H ₂ L)(HL)Cl] \times H ₂ O	12.150с (1H,OH); 11.422с (1H, NH); 8.694с (1H,CH=); 7.174-8.439м (4H, C ₆ H ₄ OH); 7.418-7.763м (5H, C ₆ H ₅)
III	[Zn(HL) ₂]	11.426с (1H, NH); 8.681с (1H,CH=); 6.987-8.024м (4H, C ₆ H ₄ OH); 7.468-7.718с (5H, C ₆ H ₅)
IV	[ZnL \times H ₂ O] \times H ₂ O	8.679с (1H,CH=); 6.987-8.204м(4H, C ₆ H ₄ OH); 7.524-7.856м (5H, C ₆ H ₅)
V	[Zn(HL)NO ₃] \times H ₂ O	11.799с (1H, NH); 8.675с (1H,CH=); 7.223-8.267м (4H, C ₆ H ₄ OH); 7.538-7.865м (5H, C ₆ H ₅)
VI	[Zn(HL)Cl] \times H ₂ O	11.810с (1H, NH); 8.687с (1H,CH=); 7.311-8.226м (4H, C ₆ H ₄ OH); 7.487-7.810м (5H, C ₆ H ₅)

На відміну від спектру вільного ліганду, у спектрах координаційних сполук III, IV, V і VI відсутній синглет протонного сигналу OH-групи і спостерігається незначний зсув (на 0,097 – 0,481 м.д.) синглету NH-групи у більш сильне поле. У спектрах ПМР координаційної сполуки IV, синтезованої у слаболужному (рН=8) середовищі, внаслідок енолізації ліганду відсутні сигнали протону як OH-групи, так і NH-групи.

Проведення квантово-хімічних розрахунків показало, що не залежно від таутомерної форми ліганду у складі координаційних сполук Цинку переважає ковалентна складова у координаційних зв'язках між центральним іоном та лігандом (майже повністю компенсований заряд). У всіх випадках ефективний заряд іону Zn^{2+} має низьке значення (табл. 4.).

Таблиця 4. Результати квантово-хімічних розрахунків величин зарядів ядер Zn^{2+} з саліцилальгідрозоном бензенової кислоти

Координаційні сполуки	Заряди ядер
[Zn(H ₂ L)(HL)NO ₃] \times H ₂ O	Zn – +0.165; O1A – -0.341; N2A – +0.094; O2A – -0.310; O1B – -0.315; N2B – +0.155; O1 – -0.806.
[Zn(H ₂ L)(HL)Cl] \times H ₂ O	Zn – +0.067; O1A – -0.330; N2A – +0.035; O2A – -0.389; O1B – -0.388; N2B – +0.244; Cl – -0.376.
[Zn(HL) ₂]	Zn – +0.253; O1A – -0.362; N2A – +0.004; O2A – -0.345; O1B – -0.195; N2B – +0.304; O2B – -0.176.
[ZnL \times H ₂ O] \times H ₂ O	Zn – +0.256; O1 – -0.311; N2 – +0.330; O2 – -0.303; OW – -0.450.
[Zn(HL)NO ₃] \times H ₂ O	Zn – +0.390; O1 – -0.163; N2 – +0.006; O2 – -0.303; OW – -0.450.
[Zn(HL)Cl] \times H ₂ O	Zn – +0.213; O1 – -0.164; N2 – +0.003; O2 – -0.292; O(NO ₃) – -0.620.

Врахування ентропії систем показало, що СГБК координуються до іону Zn^{2+} як плоскі молекули із перпендикулярним розташуванням один відносно одного (або до молекули кислотного залишку відповідно).

Результати квантово-хімічних розрахунків та константи стійкості координаційних сполук, розрахованих методом Комаря на основі аналітичних досліджень в розчині [21] представлено у таблиці 5.

Таблиця 5. Результати квантово-хімічних розрахунків параметрів координаційних сполук Zn^{2+} з саліцилальгідрозом бензенової кислоти та константи їх стійкості

Координаційні сполуки	Розраховано теоретично						Встановлено експериментально		
	Параметри ґратки, Å			V, Å ³	S, кал/моль×К	P, Д	рН	ε×10 ²	β
	a	b	c						
[Zn(H ₂ L)(HL)NO ₃]×H ₂ O	12.16	8.97	13.18	1437.61	243.92	11.80	4.0	85.4±0.5	(3.0±0.2)×10 ⁴
[Zn(H ₂ L)(HL)Cl]×H ₂ O	10.00	8.60	11.34	975.24	226.68	6.86	4.0	90.4±0.2	(4.9±0.4)×10 ⁴
[Zn(HL) ₂]	9.18	6.75	12.16	753.49	222.32	10.78	4.0	89.4±0.3	(3.8±0.4)×10 ⁵
[ZnL×H ₂ O]×H ₂ O	6.41	2.74	13.61	239.04	147.61	3.14	8.0	92.8±0.2	(1.2±0.2)×10 ⁶
[Zn(HL)NO ₃]×H ₂ O	10.11	3.58	11.88	429.98	164.62	8.06	4.0	87.3±0.1	(1.7±0.3)×10 ⁵
[Zn(HL)Cl]×H ₂ O	8.58	2.28	12.16	237.88	149.46	6.45	4.0	87.9±0.1	(3.3±0.1)×10 ⁵

Із аналізу даних таблиці 5. можна зробити висновки, що синтезовані координаційні сполуки досить стійкі (значення константи їх стійкості коливаються в межах 10⁴-10⁶) та значно поляризовані (значення дипольного моменту коливається у межах 3.14 – 11.80 Д).

Адекватність проведених розрахунків методом РМЗ перевірено на модельних системах подібного типу, що описано нами у [22]. Зауважимо, що квантово-хімічні розрахунки відображають достовірну інформацію. Похибка розрахованих і реальних відстаней між атомами, що координуються до центрального атому не перевищує ±7.2%, що є допустимою для порівняння квантово-хімічних розрахунків однотипних систем. Оскільки моделювання не включає міжмолекулярну взаємодію між координаційними сполуками, що характерно у реальних кристалах комплексів [23], то спостерігаються незначні відмінності у величинах параметрів елементарної комірки.

Синтезовані координаційні сполуки підлягали дослідженню їх біологічної активності. Дослідження проведено по відношенню до наступних штамів мікроорганізмів: *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Klebsiella oxytoca*, *MRSA*, *Enterobacter cloacae*, *Proteus mirabilis*, *Sarcina flava*, *Streptococcus pneumoniae*, *Bacillus subtilis* і

Salmonella typhimurium. Антибактеріальні властивості встановлювали *in vitro* методом паперових дисків на твердих поживних середовищах, вимірюючи зони затримки росту тест-культур бактерій [24].

Досліджено, що визначувані координаційні сполуки проявляють бактерицидні властивості тільки по відношенню до мікроорганізмів штаму *Pseudomonas aeruginosa* (зона затримки росту становить більше 20 мм).. До клінічних культур *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Bacillus subtilis* і *Sarcina flava* майже всі визначувані речовини Zn(II) проявляють тільки бактеріостатичну, тобто тимчасово пригнічуючу дію. Для цих сполук зони затримки росту знаходяться у межах 10 – 20 мм з можливим повторним ростом бактерій через 72 год. Практично не чутливими є досліджувані координаційні сполуки Цинку до *Salmonella typhimurium*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *MRSA*, *Enterobacter cloacae*, *Proteus mirabilis*, *Klebsiella oxytoca* *Escherichia coli* (зона затримки росту менше 10 мм).

Висновки

Таким чином, на основі вище наведених результатів дослідження координаційних сполук Цинку(II) з саліцилальгідрозом бензенової кислоти

можна зробити висновок, що в утворенні міцних комплексів беруть участь як одна, так і дві молекули органічного ліганду у амідогідразонів (при pH=4-5), чи у гідразон- α -оксиазонів депротонованій формі (при pH=8-8.5). При цьому координація їх до центрального атому металу проходить хелатно моно- чи бідентатно з утворенням зв'язків C=O \rightarrow Me, Me \leftarrow NH, Me-O(OH) при pH=4-5 або (C-O)O-Me, Me-N, Me-O(OH) при pH=8-8.5. Вакантне місце центрального атому доповнюють молекули води, чи кислотного залишку відповідно (тобто іони NO₃⁻ чи Cl⁻) тим самим утворюючи октаедричну (координаційні сполуки I, II, III) чи тетраедричну (сполуки IV, V, VI) геометрію координаційного поліедру.

Встановлено бактерицидні властивості координаційних сполук Цинку(II) з саліцилальгідразоном бензенової кислоти по відношенню до мікроорганізмів штаму *Pseudomonas aeruginosa*, та бактериостатичні по відношенню до культур *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Bacillus subtilis* і *Sarcina flava*.

Список використаних джерел

1. Присакарь В.И., Цапков В.И., Бурачева С.А., Быркэ М.С., Гуля А.П. Синтез и противомикробная активность координационных соединений меди с тиосемикарбазами замещенных саліцилового альдегида // Хим.-фарм. журн. – 2005. – т. 39, № 6. – С. 30-32.
2. Зеленин К.Н. Физиологически активные комплексы гидразонов // СОЖ. Серия: Химия. – 1996. – № 12. – С. 41-46.
3. Kolotova N.V., Koz'minykh E.N., Kolla V.E., Syropyatov V.Ya., Voronina E.V., Koz'minykh V.O. Substituted amides and hydrazides of 1,4-dicarboxylic acid. Part 7.¹ synthesis and pharmacological activity of some maleic, succinic, and phthalic acid acylhydrazides // Pharm. Chem. J. – 1999. – V. 33, № 5. – P. 22-28.
4. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами: Физико-химические свойства и строение. – М.: Наука, 1990. – 112 с.
5. Мачхошвили Р.И., Лобжанидзе С.А., Цинцадзе Г.В. Координационные соединения металлов с формил- и ацетилгидразонами ацетона // Корд. химия. – 1994. – т. 20, № 1. – С. 60-63.
6. Волков С.В., Орисик С.І., Пехньо В.І., Чундак С.Ю. Комплекси Rh(III) з гідразонами саліцилового альдегіду в розчинах та їх екстракційне виділення з астрафлосином // Укр. хим. журн. – 2001. – т. 67, № 7. – С. 7-12.
7. Шульгин В.Ф., Замниус Е.А., Гусев А.Н., Конник О.В., Русанов Э.Б., Зуб В.Я., Минин В.В. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с саліцилиденгидразонами N-бензоил-аминодикарбоновых кислот // Журн. неорг. хим. – 2011. – т. 56, № 7. – С. 1678-1682.
8. Шульгин В.Ф., Конник О.В., Гуртовой Р.И., Богомяков А.С., Зуб В.Я., Минин В.В. Трехъядерный комплекс меди(II) с саліцилиденгидразоном тримезиновой кислоты: синтез, строение, магнитные свойства // Журн. неорг. хим. – 2011. – т. 56, № 4. – С. 644-649.
9. Kalagouda B.G., Rashmi V.S., Ramesh S.V., Manjula S.P., Siddappa A.P. A novel architecture of a heptadentate macroacyclic 2,6-bis[(3-methoxy-salicylidene)hydrazine carbonyl]pyridine towards lanthanides: A synthetic and structural studies of dinuclear lanthanide(III) complexes // J. Incl. Phenom. And Macro. Chem. – 2006. – P. 93-101.
10. Guancheng Xu, Lang L., Li Z., Guangfei L., Dianzeng J., Jianping L. Synthesis and characterization of tetra- μ -phenolatotetrazinc(II) complex with 1-phenyl-3-methyl-4-(salicylidenehydrazone)-phenylethylene-pyrazolone-5 // Structur. chem. – 2005. – Vol. 16, № 4. – P. 431-437.
11. Lang L., Dianzeng J., Yongmin Q., Yali J., Kaibei Y. Synthesis and crystal structure of N-(1-phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolone-5)-N'-salicylidene hydrazine // J. chem. crystallography. – 2002. – Vol. 32, № 8. – P. 255-259.
12. Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Орысык С.И., Волков С.В. Комплексообразование хлорида рутения(III) с саліцилиденгидразоном фенолуксусной кислоты // Укр. хим. журн. – 2003. – т. 69, № 3. – С. 5-9.
13. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Мазепа А.В., Багрицкий В.В. Координационные соединения германия (IV) с саліцилальгідразонами бензойной кислоты и ее гидроксопроизводных // Укр. хим. журн. – 2001. – т. 67, № 6. – С. 65-67.
14. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів // Автореф. дис. на здобуття ... докт. хім. наук. 02.00.02. – Одеса: ФХІ НАНУ, 2012. – 37 с.
15. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. Використання циклічних гідразонів в аналізі продуктів харчування // Наук. вісник Ужгородського ун-ту: Серія: Хімія. – 2002. – Вип. 8. – С. 17-19.
16. Сливка М.В., Лесков С.В., Кушнір Л.М., Хрипак С.М. Синтез та реакційна здатність саліцилиденгидразонів // Наук. вісник Ужгородського ун-ту, Серія: Хімія. – 2003. – Вип. 10. – С. 67-70.

17. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии / Перевод с чешского к.х.н. Е.Л. Розенберг. – М.: Мир, 1979. – 504 с.
18. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
19. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975.
20. Накамото Кадзуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
21. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
22. Роман Л.Ю., Чундак С.Ю., Марійчук Р.Т. Синтез, структура та властивості координаційних сполук Cd(II) з саліцилальгідразоном 2-хлорбензенової кислоти // Наук. Вісник Ужгородського ун-ту: Серія: Хімія. – 2012. – № 1 (27). – С. 31-39.
23. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 240 с.
24. Bean D.C., Krahe D., Wareham D.W. Antimicrobial resistance in community and nosocomial *Escherichia coli* urinary tract isolates, London 2005-2006 // Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob. – 2008. – № 7. – P. 13-17.

Стаття надійшла до редакції: 16.05.2013

COORDINATION COMPOUNDS OF Zn(II) WITH SALICILALHYDRAZONE OF BENZEN ACID: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Roman L.Yu., Chundak S.Yu.

Coordination compounds of Zinc(II) with salicilalhydrazone of benzen acid have been synthesized from water-ethanol or ethanol solutions. The composition and structure were studied by the methods of element analysis, NMR and IR-spectroscopy. It was observed that Zinc salicilalhydrazone of benzen acid is crystallizing in amidohydrazone form at pH=4-5 and in deprotonated hydrazone- α -oxiazone form at pH=8-8.5. The bacteriocidal *Pseudomonas aeruginosa* activity of investigated complex to strains of microorganisms and bacteriostatic to *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Bacillus subtilis* і *Sarcina flava* was found.