

УДК 546-386:535.343-15

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

## КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Zn(II) І Cd(II) З ГІДРАЗИДОМ 2-ХЛОРБЕНЗЕНОВОЇ КИСЛОТИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46  
e-mail: lukachinec@ukr.net

Гідрази́ди карбонових кислот мають використання в багатьох галузях науки. По-перше, завдяки своїй будові, вони цікаві в якості органічних лігандів для синтезу нових координаційних сполук [1-7], як аналітичні реагенти для аналізу деяких елементів у об'єктах навколишнього середовища [8, 9]. По-друге, гідрази́ди карбонових кислот та їх похідні добре відомі як біологічно активні речовини, які використовуються в медицині як терапевтичні засоби [10, 11].

Але, не дивлячись на багаточисельність літературних даних щодо біологічної активності гідразидів карбонових кислот, варто зазначити, що велика кількість цих робіт присвячена дослідженню складу, будови та біологічної активності координаційних сполук 3d-металів з вказаними органічними лігандами [1, 3-4, 6, 12]. Роботи по дослідженню структури та біологічної активності координаційних сполук гідразидів карбонових кислот з р-елементами зустрічаються у обмеженій кількості [13-15].

Таким чином, метою даної роботи є синтез та ідентифікація координаційних сполук нітратів і хлоридів Цинку(II) та Кадмію(II) з 2-хлорбензгідразидом, визначення їх складу і будови, виявлення донорних атомів, що беруть участь у координації і таутомерної форми ліганду, яка координується до центрального іону металу, а також дослідженню біологічної активності синтезованих речовин.

### Експериментальна частина

У роботі використано солі досліджуваних металів ( $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2 \times 2.5H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ ,  $Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$ ) марки «х.ч.». Гідразид 2-хлорбензенової кислоти

було синтезовано дією етилового ефіру 2-хлорбензенової кислоти (марки «х.ч.») на гідразину гідрат (марки «х.ч.») по відповідній методиці [16]. Одержані продукти ідентифіковано за результатами хімічного аналізу, ЯМР  $^1H$ , ІЧ-спектрів.

Синтезовані сполуки, доведені до повітряно-сухого стану, піддавали аналізу на вміст металу, Нітрогену, Карбону, Гідрогену та 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 [17]. Нітроген визначено по мікрометоду Дюма [18]. Карбон та Гідроген – методом Прегля [18], Хлор – об'ємним методом з попереднім спалюванням наважки у Оксигені [18].

**[Zn(Г2-СІБК) $_2$ NO $_3$ ] $\times$ NO $_3$  (I).** Координаційну сполуку одержано зливанням нагрітих етанольних розчинів 3.0 г  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  і 1.7 г Г2-СІБК (молярне співвідношенні реагуючих речовин 1:1). Загальний об'єм розчину 15,0 см $^3$ . Через добу викристалізувались білі дрібні кристали, які відфільтрували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 69% від теоретичного. Осад добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, ацетоні, толуолі і хлороформі.  $T_{\text{топл.}} = 190^\circ\text{C}$ .

**[Cd(Г2-СІБК) $_2$ NO $_3$ ] $\times$ NO $_3$  (II).** Сполуку одержано зливанням нагрітого водного розчину 3.1 г  $Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$  і гарячого спиртового розчину 3.4 г Г2-СІБК (молярне співвідношення 1:2). Загальний об'єм розчину 25,0 см $^3$ . Через добу виділилися білі

голчасті кристали, які відфільтрували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 75% від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді, етанолі і ацетоні, не розчинний у бензолі, толуолі і хлороформі.  $T_{\text{топл.}} = 185^{\circ}\text{C}$ .

**[Zn(Г2-СІБК)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (III).** Координаційну сполуку одержали шляхом зливання 5,0 см<sup>3</sup> водного розчину 1.4 г ZnCl<sub>2</sub> і 10,0 см<sup>3</sup> нагрітого етанольного розчину 1.7 г Г2-СІБК (молярне співвідношення 1:1). Через добу викристалізувалися дрібні кристали білого кольору, які відфільтрували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 78% від теоретичного. Комплекс добре розчинний у ДМФА, ДМСО, погано розчинний у воді і етанолі, не розчинний у бензолі, ацетоні толуолі і хлороформі.  $T_{\text{топл.}} = 120^{\circ}\text{C}$ .

**[Cd(Г2-СІБК)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]×H<sub>2</sub>O (IV)** синтезовано шляхом попереднього розчинення 2.3 г CdCl<sub>2</sub>×2.5H<sub>2</sub>O у мінімальній кількості дистильованої води (3,0 см<sup>3</sup>) і 3.4 г Г2-СІБК у 20,0 см<sup>3</sup> етанолу при нагріванні (молярне співвідношення 1:2). Готові гарячі розчини зливали (загальний об'єм розчину складає 25,0 см<sup>3</sup>) і на другий день виділялись білі голчасті кристали, які відфільтрували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим ефіром і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 80% від теоретичного. Сполука добре розчинна у ДМФА, ДМСО, погано – у воді і етанолі, не розчинна у бензолі, толуолі, ацетоні і хлороформі.  $T_{\text{топл.}} = 110^{\circ}\text{C}$ .

Зауважимо, що при співвідношенні реагуючих компонентів 1:1 або 1:2 одержуємо координаційні сполуки одного і того ж складу.

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 ЯМР <sup>1</sup>H -спектрів, які реєстрували в ДМСО-D<sub>6</sub> на спектрометрі "Bruker" 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС. Термогравіметричні дослідження структури координаційних сполук проведено на дериватографі «Q-

1500D» системи Паулік – Паулік – Ердей з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Термограми знято у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5°C/хв у атмосфері Аргону. Маса наважки становить 100 мг.

Враховуючи аморфність синтезованих координаційних сполук, дослідження просторової структури їх проводились молекулярним та напівемпіричними (MNDO, RM1, RM3) 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 [19]. 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

У відповідності з даними хімічного аналізу, результати якого представлено у таблиці 1, для синтезованих сполук було запропоновано формули, достовірність яких підтверджено результатами досліджень електропровідності розчинів досліджуваних речовин, методами термогравіметрії, ЯМР <sup>1</sup>H та ІЧ-спектроскопій.

Методом ізомольарних серій [20] встановлено, що мольне відношення компонентів координаційних сполук Me:L складає 1:2 не залежно від умов проведення реакції.

Визначення молекулярної електропровідності розчинів показало, що сполуки [Zn(Г2-СІБК)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ( $\lambda = 48.9 \text{ ом}^{-1}\times\text{см}^2$ ) і [Cd(Г2-СІБК)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]×H<sub>2</sub>O ( $\lambda = 44.7 \text{ ом}^{-1}\times\text{см}^2$ ) є неелектролітами, а [Zn(Г2-СІБК)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>]×NO<sub>3</sub> ( $\lambda = 108.4 \text{ ом}^{-1}\times\text{см}^2$ ) та [Cd(Г2-СІБК)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>]×NO<sub>3</sub> ( $\lambda = 102.6 \text{ ом}^{-1}\times\text{см}^2$ ) – двохіонні електроліти [21].

**Таблиця 1.** Результати хімічного аналізу координаційних сполук саліцилальгідрозону бензенової кислоти з нітратами та хлоридами  $Zn^{2+}$ 

КС	Вміст елементів, %									
	Me		C		H		N		Cl	
	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.
Г2-СІБК	49.15±0.02	49.27	4.05±0.04	4.13	16.30±0.02	16.42	20.65±0.03	20.80	49.15±0.02	49.27
I	12.20±0.03	12.32	31.55±0.03	31.69	2.48±0.02	2.66	15.71±0.02	15.84	13.25±0.01	13.38
II	19.40±0.01	19.46	29.01±0.02	29.11	2.31±0.03	2.44	14.27±0.02	14.56	12.21±0.02	12.29
III	13.54±0.03	13.69	35.05±0.02	35.20	2.78±0.01	2.96	11.63±0.02	11.73	29.66±0.01	29.73
IV	20.59±0.01	20.71	30.85±0.02	30.98	2.90±0.03	2.97	10.22±0.02	10.32	26.05±0.01	26.16

Слід зауважити, що взаємодія  $AgNO_3$  з розчином  $[Me(G2-СІБК)_2Cl_2] \times nH_2O$ , де Me –  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  не привела до виділення осаду  $AgCl$ . Тому на основі цих досліджень та беручи до уваги дані електропровідності розчинів досліджуваних сполук, можна зробити висновок, що атом Хлору у комплексах III і IV входить у внутрішню координаційну сферу.

Для вирішення питання про характер координації ліганду і місця локалізації

координаційного зв'язку у синтезованих координаційних сполуках використано методи  $^1H$  ЯМР та ІЧ-спектроскопій, термогравіметрії та квантово-хімічні розрахунки.

ІЧ-спектри визначуваних сполук та чистого органічного ліганду в області 400-4000  $cm^{-1}$  містять значну кількість інтенсивних смуг поглинання. Деякі характеристичні частоти валентних коливань досліджуваних комплексів, а також некоординованого ліганду наведено у таблиці 2.

**Таблиця 2.** Частоти деяких валентних коливань груп атомів у комплексах Цинку(II) та Кадмію(II) з 2-хлорбензгідрозидом

сполука	$\nu(NH)$	$\nu_{as}(NH_2)$	$\nu_s(NH_2)$	$\nu(H_2O)$	$\nu(C=O)$	$\nu(NO_3)$	$\nu(Me-O)$	$\nu(Me-N)$
Г2-СІБК	3310	3210	3150	–	1655	–	–	–
I	3272	3164	3072	3600	1636	1408,1356,1298	488	588
II	3264	3152	3068	3604	1636	1404,1348,1300	480	576
III	3276	3152	3068	3600	1632	–	484	604
IV	3264	3168	3064	3624	1632	–	540	600

Вивчення ІЧ-спектрів некоординованого ліганду і синтезованих координаційних сполук показало, що в області  $\sim 3000-3400$   $cm^{-1}$  у ІЧ-спектрах комплексів лежать складні смуги поглинання, які значно зміщені (на 34-46  $cm^{-1}$ ) у низькочастотну область у порівнянні зі спектром вільного ліганду [22] із-за участі аміногрупи у комплексоутворенні. Більш високочастотні смуги у цій області віднесено до валентних коливань зв'язку NH вторинної аміногрупи (NH) (табл. 2), а низькочастотні – до антисиметричних і симетричних валентних коливань зв'язку NH первинної аміногрупи ( $NH_2$ ) [22].

В області  $\sim 1500-1700$   $cm^{-1}$  найбільш високочастотна смуга  $\sim 1632-1635$   $cm^{-1}$

відповідає так званій лінії «амід-I». У спектрах некоординованого 2-хлорбензгідрозиду ця смуга проявляється при частоті 1655  $cm^{-1}$ . Зміщення лінії «амід-I» у більш низькочастотну область у випадку комплексів складає 19-32  $cm^{-1}$ , що вказує на участь карбонільної групи  $C=O$  у координації до центрального атому у кето-формі.

У області 3600  $cm^{-1}$  спостерігаються смуги поглинання, що відповідають коливанням води, яка входить у зовнішню сферу комплексу.

Слід відмітити, що у ІЧ-спектрах координаційних сполук I і II аніони  $NO_3^-$  проявляються у виді інтенсивних розщеплених смуг поглинання при 1404,

1356, 1298  $\text{cm}^{-1}$ , що згідно [22] вказують на координацію нітрато-групи до центрального іону металу, причому біидентатна координація у обох комплексах є найбільш імовірною.

У межах  $\sim 400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  у спектрах досліджуваних сполук наявні складні лінії поглинання. Високочастотні лінії віднесено до коливань за участю зв'язку Me-N, низькочастотні – за участю зв'язку Me-O.

Розгляд частот коливань фенольного кільця не проводилось, оскільки вони не є

інформативними. Смуги поглинання за участю атомів Cl не наведено, оскільки вони знаходяться поза досліджуваною нами областю ІЧ-спектрів (менше  $400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Для підтвердження будови синтезованих сполук вивчено їх ЯМР  $^1\text{H}$  спектри, які дозволяють визначити і охарактеризувати положення у молекулах досліджуваних сполук атомів Гідрогену, а також їх кількість. У таблиці 3 узагальнено результати експерименту.

**Таблиця 3.** Дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопії гідразиду 2-хлорбензенової кислоти та синтезованих координаційних сполук  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$

Координаційна сполука	$\delta$ , м.ч., J, Гц
G2-СІБК	9.573 м (1H, NH); 7.393 – 7.490 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ); 4.507 м (2H, $\text{NH}_2$ )
$[\text{Zn}(\text{G2-СІБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	10.843 м (1H, NH); 7.458 – 7.582 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ); 5.839 м (2H, $\text{NH}_2$ )
$[\text{Cd}(\text{G2-СІБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	10.360 м (1H, NH); 7.455 – 7.553 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ); 5.315 м (2H, $\text{NH}_2$ )
$[\text{Zn}(\text{G2-СІБК})_2\text{Cl}_2]$	9.962 м (1H, NH); 7.421 – 7.521 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ); 4.938 м (2H, $\text{NH}_2$ )
$[\text{Cd}(\text{G2-СІБК})_2\text{Cl}_2]\times\text{H}_2\text{O}$	9.752 м (1H, NH); 7.401 – 7.501 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ); 4.727 м (2H, $\text{NH}_2$ )

Аналізуючи дані таблиці 3., варто відмітити значне зміщення (на 0.2 – 1.0 м.д.) хімічного зсуву синглету NH- та  $\text{NH}_2$ -груп у більш сильне поле, що підтверджує участь останньої в утворенні координаційного зв'язку. Оскільки однаковою є кількість протонів вихідних лігандів і органічної частини синтезованих координаційних сполук, то зв'язки між гідразидною групою і центральним іоном металу утворюються без заміщення атомів Гідрогену.

Враховуючи аморфність синтезованих координаційних сполук  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$  з 2-хлорбензгідразидом і, відповідно, неможливість виконання повного рентгеноструктурного аналізу, для з'ясування просторової структури досліджуваних речовин проведено квантово-хімічні розрахунки за допомогою пакету «HyperChem 8.0.8».

Оскільки, не всі напівемпіричні методи квантово-хімічних розрахунків пакету «HyperChem 8.0.8» можуть бути використані для теоретичних досліджень енергетично вигідної, найбільш імовірної просторової будови синтезованих координаційних сполук (не всі враховують вплив центрального атому), на основі перевірки адекватності таких розрахунків для сполуки  $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ , кристалічну структуру якої нами описано у [23] на основі

експериментальних даних, нами проведено вибір найбільш достовірного. Результати порівняння параметрів елементарної комірки та координаційних міжатомних відстаней у сполуці  $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$  на основі експериментальних даних (метод рентгеноструктурного аналізу) та квантово-хімічних розрахунків за допомогою пакету «HyperChem 8.0.8» представлено у таблиці 4. Найкращі результати отримано для напівемпіричного методу PM3, який і було використано для подальших розрахунків.

**Таблиця 4.** Дані параметрів елементарної комірки та координаційних міжатомних відстаней у сполуці  $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$

Параметри комірки	Дані [23]	PM3	
	a = 5.61	a = 5.06	
	b = 13.13	b = 8.51	
	c = 14.90	c = 14.17	
Міжатомні відстані			
Cd – O(11A)	2.324	2.106	W = 9.3%
Cd – O(11B)	2.334	2.106	W = 9.8%
Cd – N(12A)	2.348	2.184	W = 6.9%
Cd – N(12B)	2.353	2.184	W = 7.2%
Cd – O(1A)	2.393	2.144	W = 10.4%
Cd – OW1	2.258	2.143	W = 10.4%

Із даних таблиці 4 видно, що квантово-хімічні розрахунки відображають достовірну інформацію. Похибка розрахованих і реальних відстаней між атомами, що координуються до центрального атому не

перевищує  $\pm 10.4$ , що є прийнятною для порівняння квантово-хімічних розрахунків однотипних систем. Деякі відмінності у величинах параметрів елементарної комірки обумовлені тим, що моделювання не включає міжмолекулярну взаємодію між комплексами, що характерно у реальних кристалах координаційних сполук [24].

Для розрахунку стійкості координаційних сполук металу з Г2-СІБК вивчено спектри поглинання розчинів комплексів в УФ-області ( $\lambda=380\text{nm}$ ). Константи стійкості координаційних сполук розраховано методом Комаря [20] і результати представлено у таблиці 5.

**Таблиця 5.** Результати квантово-хімічних розрахунків параметрів координаційних сполук  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$  з гідразидом 2-хлорбензової кислоти та константи їх стійкості

Координаційна сполука	Розраховано теоретично						Встановлено експериментально	
	Параметри ґратки, Å			V, Å <sup>3</sup>	S, кал/моль×К	P, Д	ε	β
	a	b	c					
I	9.25	4.97	13.89	638.56	200.58	10.19	90.76±0.6	3.7±0.3×10 <sup>4</sup>
II	4.12	4.70	17.33	335.58	201.46	5.85	90.18±0.5	2.2±0.1×10 <sup>5</sup>
III	14.67	5.78	13.95	1182.86	245.55	16.24	86.91±0.4	5.7±0.4×10 <sup>4</sup>
IV	7.41	4.79	13.33	473.13	207.78	7.17	91.35±0.5	4.4±0.2×10 <sup>4</sup>

Примітка: рН = 4-5;  $C(\text{Me}^{2+}) = 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> (де  $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ );  $C(\text{Г2-СІБК}) = 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>;  $\lambda = 380$  нм;  $l = 5$  см.

Аналізуючи табл. 1 можна відмітити, що синтезовані координаційні сполуки досить стійкі, константи їх стійкості коливаються у межах  $(4.4-22) \times 10^4$ .

Крім цього, за допомогою пакету «HyperChem 8.0.8» нами розраховано

ефективні заряди ядер координаційно зв'язаних атомів у молекулах досліджуваних речовин, результати яких представлено у табл. 6.

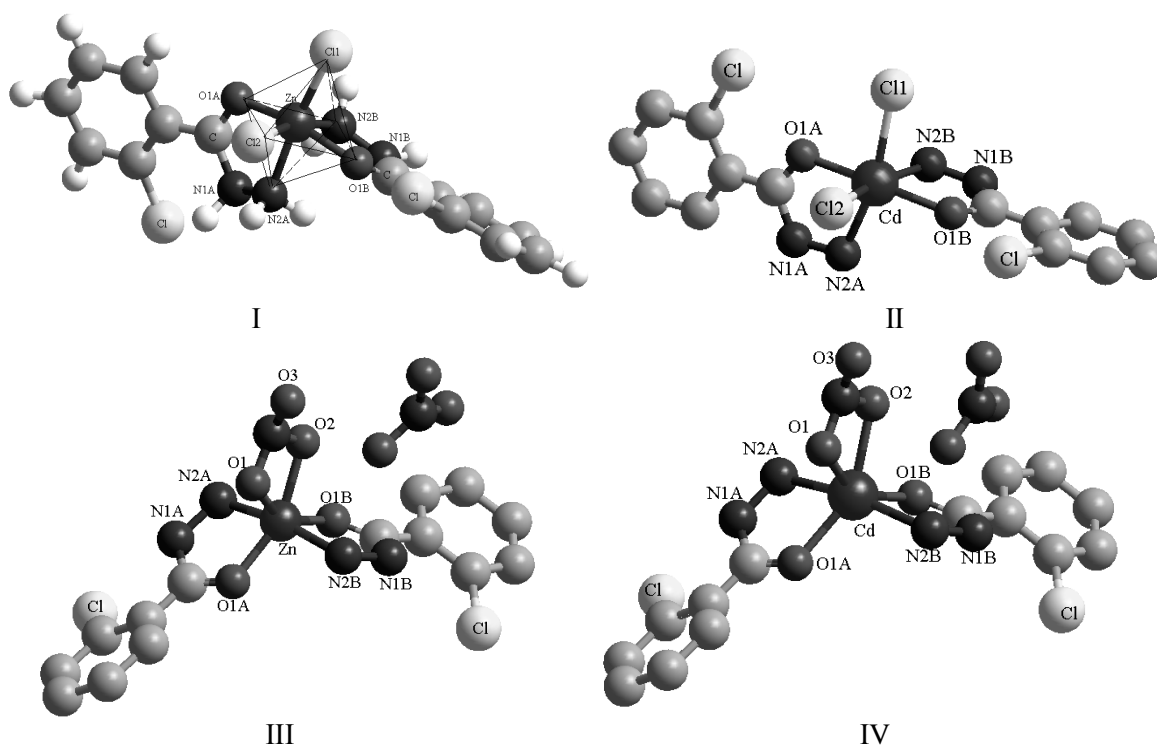
**Таблиця 6.** Результати квантово-хімічних розрахунків ефективних зарядів ядер координаційних сполук  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$  з гідразидом 2-хлорбензової кислоти

Координаційна сполука	Заряд ядер
$[\text{Zn}(\text{Г2-СІБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	Zn +0.027; O1A -0.281; N2A -0.294; O1B -0.288; N2B -0.054; O1 -0.743; O2 -0.671;
$[\text{Cd}(\text{Г2-СІБК})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	Cd +0.823; O1A -0.343; N2A -0.024; O1B -0.367; N2B -0.035; O1 -0.819; O2 -0.756;
$[\text{Zn}(\text{Г2-СІБК})_2\text{Cl}_2]$	Zn +1.154; O1A -0.341; N2A -0.390; O1B -0.181; N2B -0.390; Cl1 -0.355; Cl2 -0.355;
$[\text{Cd}(\text{Г2-СІБК})_2\text{Cl}_2] \times \text{H}_2\text{O}$	Cd +1.368; O1A -0.363; N2A -0.019; O1B -0.464; N2B -0.036; Cl1 -0.710; Cl2 -0.098;

Аналізуючи дані таблиць 5 і 6 спостерігаємо, що досліджувані комплекси мають відносно високе значення дипольного моменту з іонно-ковалентним типом координаційного зв'язку між центральним атомом та донорними центрами лігандів для хлоридних сполук та ковалентно-іонним – для нітратних. Таку зміну у складовій

координаційних зв'язків можна пояснити присутністю у внутрішній координаційній сфері двох іонів Хлору.

Таким чином, за допомогою пакету квантово-хімічних розрахунків «HyperChem 8.0.8.» можемо отримати оптимізовані структури досліджуваних координаційних сполук, які представлено на рис. 1.



**Рис 1.** Оптимізована геометрія молекулярних координаційних сполук I – IV, де I –  $[\text{Zn}(\text{Г2-SIBK})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ ; II –  $[\text{Cd}(\text{Г2-SIBK})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ ; III –  $[\text{Zn}(\text{Г2-SIBK})_2\text{Cl}_2]$ ; IV –  $[\text{Cd}(\text{Г2-SIBK})_2\text{Cl}_2] \times \text{H}_2\text{O}$ .

Отримані результати квантово-хімічних розрахунків показують, що синтезовані координаційні сполуки є симетричними із взаємно перпендикулярним розташуванням лігандів відносно центрального атому. Кут між молекулами лігандів складає  $89.84 - 93.47^\circ$  (що узгоджується із результатами аналізу рентгенівської дифракції). Таким чином, геометрія

координаційного поліедру центрального атому досліджуваних сполук має форму октаедра. Розраховані значення міжатомних відстаней представлено у табл. 7.

Термогравіметричні дослідження синтезованих сполук встановлено на прикладі координаційної сполуки  $[\text{Cd}(\text{Г2-SIBK})_2\text{Cl}_2] \times \text{H}_2\text{O}$ , результати якого показано нами на рис. 2.

**Таблиця 7.** Результати квантово-хімічних розрахунків міжатомних відстаней координаційних сполук  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$  з гідратом 2-хлорбензенової кислоти

Сполука	Міжатомні відстані, Å		Сполука	Міжатомні відстані, Å	
I	Zn – O1A	1.8846	III	Zn – O1A	1.8866
	Zn – N2A	1.9624		Zn – N2A	1.9659
	Zn – O1B	1.8823		Zn – O1B	1.8865
	Zn – N2B	1.9631		Zn – N2B	1.9660
	Zn – O1	1.8284		Zn – Cl1	2.2573
	Zn – O2	1.8287		Zn – Cl2	2.2574
II	Cd – O1A	2.1034	IV	Cd – O1A	2.1049
	Cd – N2A	2.1804		Cd – N2A	2.1823
	Cd – O1B	2.1035		Cd – O1B	2.1040
	Cd – N2B	2.1804		Cd – N2B	2.1821
	Cd – O1	2.0510		Cd – Cl1	2.4733
	Cd – O2	2.0508		Cd – Cl2	2.4727

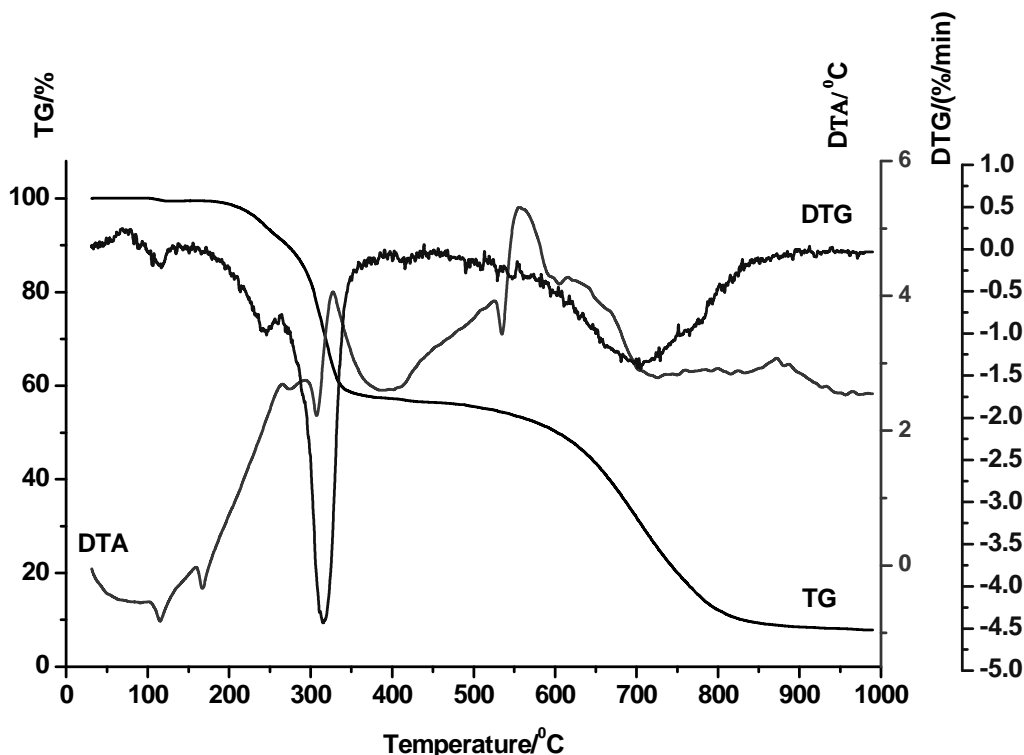


Рис. 2. Термограма координаційної сполуки  $[\text{Cd}(\text{Г}2\text{-СІБК})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Характеризуючи термограму координаційної сполуки  $[\text{Cd}(\text{Г}2\text{-СІБК})_2\text{Cl}_2]$  (рис. 2.) відмічено складний процес її розкладу, який супроводжується декількома ендотермічними ефектами. При температурі близько  $115^\circ\text{C}$  зразок починає плавитись. Значна втрата маси (41,83%) досліджуваної сполуки проходить при температурі  $310^\circ\text{C}$ . Завершується процес розкладу при температурі  $704^\circ\text{C}$  утворенням оксиду Кадмію (теор. 24,47%), який при подальшому нагріванні зразку частково випаровується, що призводить до втрати аналіту.

Таким чином, згідно результатів аналізів можемо зробити висновок, що 2-хлорбензгідразид у реакціях комплексоутворення з іонами металів виступає у якості бідентатного ліганду, утворюючи з іонами  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$  катіонні біслігандні координаційні сполуки у кето-формі.

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 [25]. Результати досліджень представлено у таблиці 8.

Досліджено, що Цинкові визначувані координаційні сполуки проявляють бактерицидні властивості по відношенню до мікроорганізмів штаму *Pseudomonas aerug.*, *Streptococcus pn.*, *Bacil. Subtilis* (зона затримки росту становить більше 20 мм). До клінічних культур *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pn.*, *Acinetobacter bauman*, *Sarcina flava*, *MRSA*, *Enterobacter cl*, *Proteus m.* і *Klebsiella ox.* майже всі визначувані речовини  $\text{Zn}(\text{II})$  проявляють тільки бактериостатичну, 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 тільки до *Escherichia coli* (зона затримки росту менше 10 мм).

**Таблиця 8.** Результати досліджень біологічної активності координаційних сполук Zn(II) і Cd(II) з гідразидом 2-хлорбензенової кислоти

№	Мікроорганізми	[Zn(Г2-СІБК) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	[Cd(Г2-СІБК) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	[Zn(Г2-СІБК) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[Cd(Г2-СІБК) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
1	<i>E. coli</i>	6.2±0.2	14.6±0.2	7.3±0.2	20.3±0.2
2	<i>Staphylococcus aureus</i>	10.8±0.4	20.5±0.4	17.2±0.3	22.4±0.4
3	<i>Salmonella typh.</i>	9.2±0.3	10.5±0.2	6.1±0.3	13.4±0.3
4	<i>Klebsiella pn.</i>	10.5±0.2	11.4±0.2	14.5±0.3	11.7±0.2
5	<i>Acinetobacter bauman.</i>	12.3±0.4	20.5±0.4	12.6±0.2	22.3±0.4
6	<i>Sarcina fl.</i>	13.7±0.3	35.3±0.4	12.4±0.3	23.3±0.4
7	<i>Pseudomonas aerug.</i>	34.7±0.3	20.7±0.3	35.8±0.3	35.4±0.3
8	<i>Streptococcus pn.</i>	20.3±0.2	34.3±0.3	24.4±0.1	35.7±0.3
9	<i>Bacil.subtilis</i>	21.4±0.5	25.7±0.2	25.6±0.3	30.6±0.2
10	<i>MRSA</i>	10.7±0.4	15.7±0.4	9.6±0.2	17.5±0.4
11	<i>Enterobacter cl</i>	12.3±0.3	16.4±0.3	13.4±0.2	14.5±0.3
12	<i>Proteus m.</i>	13.3±0.4	25.4±0.4	12.5±0.3	9.3±0.4
13	<i>Klebsiella ox.</i>	11.7±0.3	10.5±0.3	8.5±0.4	8.5±0.3

Координаційні сполуки Кадмію проявляють бактерицидні властивості по відношенню до мікроорганізмів штаму *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter bauman.*, *Pseudomonas aerug.* *Streptococcus pn.*, *Sarcina fl.*, *Bacil. Subtilis* та тимчасово пригнічуючи дію до культур *E. Coli*, *Salmonella typh*, *Klebsiella pn.*, *MRSA*, *Enterobacter cl*, *Proteus m.* Майже не чутливими є сполуки Кадмію до культури *Klebsiella ox.*

### Висновки

Встановлено, що гідразид 2-хлорбензенової кислоти у реакціях комплексоутворення у слабкокислому середовищі (рН= 4-5) виступає у якості бідентатного ліганду, утворюючи з іонами Zn<sup>2+</sup> і Cd<sup>2+</sup> катіонні координаційні сполуки у амідогідразоновій формі. Центральний атом металу у всіх випадках має координаційне число рівне 6, що відповідає октаедричній геометрії координаційного поліедру. Координація органічного ліганду до центрального іону металу відбувається халатно з утворенням зв'язків з C=O→Me, Me←NH<sub>2</sub>. Вакантне місце центрального атому доповнюють молекули кислотного залишку, а саме іони NO<sub>3</sub><sup>-</sup> чи Cl<sup>-</sup>.

Встановлено бактерицидні властивості координаційних сполук Цинку(II) з гідразидом 2-хлорбензенової кислоти по відношенню до мікроорганізмів штаму *Pseudomonas aerug.*, *Streptococcus pn.*, *Bacil. Subtilis* та бактерицидні властивості координаційних сполук Кадмію(II) з

гідразидом 2-хлорбензенової кислоти по відношенню до клінічних культур *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter bauman.*, *Pseudomonas aerug.* *Streptococcus pn.*, *Sarcina fl.*, *Bacil. Subtilis*.

### Список використаних джерел

1. Chundak S.Yu. Leovac V.M, Obadovic D.Z., Petrovic D.M. Nickel(II) and Cobalt(II) complexes of the hydrazide of 1-naphtylacetic acid // Transition met. chem. – 1986. – V. 11. – P. 308-312.
2. Шульгин В.Ф., Конник О.В., Чирва В.Я., Симонов Ю.А., Дворкин А.А. Координационные соединения нитрата цинка с гидразидами арилоксикарбоновых кислот // Журн. неорг. хим. – т. 36, № 4. – 1991. – С. 960-963.
3. Шульгин В.Ф., Копник О.В., Середюк Н.В. Координационные соединения гидразидов феноуксусных кислот с тиоцианатами 3d-металлов // Журн. неорг. хим. – 1993. – т. 38, № 4. – С. 637-939.
4. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И. Интерпретация ИК-спектров комплексов Со(II) с депротонированной формой бензоилгидразина // Журн. неорг. хим. – 1972. – т. 17, № 12. – С. 3268-3274.
5. Yaul A.R., Dhande V.V., Bhadange S.G., Aswar A.S. Synthesis, Structural studies and Biological Activity of Dioxomolibdenum(VI), Dioxotungsten(VI), Thorium(IV) and Dioxouranium(VI) Complexes with 2-Hydroxy-5-Methyl and 2-Hydroxy-5-Chloroacetophenone Benzoylhydrazine // Журн. неорг. хим. – 2011. – т. 56, № 4. – С. 589-594.
6. Гэрбэлэу Н.В., Чундак С.Ю., Маноле С.Ф., Буцко С.С. Координационные соединения никеля, кобальта(II), железа(II) и меди(II) с гидразидом α-нафтойной кислоты // Журн. неорг. хим. – 1975. – т. 20, № 6. – С. 1632-1637.



7. Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д. Колебательные спектры комплексов цинка, кадмия и меди с никотингидразидом // Коорд. химия. – 1977. – т. 3, № 8. – С. 1164-1173.
8. 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.
9. Делеган-Кокайко С.В. Аналітичне використання комплексів Al, Ga, In та Sn з гідрозидами та гідрозонами карбонових кислот // Автореф. дис. на здобуття ... канд. хім. наук: 02.00.02. – Ужгород: ДВНЗ «УжНУ», 2013. – 22 с.
10. Джарадат Н.А. Синтез потенційних протитуберкульозних засобів на основі гідрозидів 1-R-2-оксо-4-гідроксипінолін-3-карбонових кислот // Автореф. дис. на здобуття ... канд. фарм. наук: 15.00.02. – Харків, 2000. – 28 с.
11. Xue L.W., Zhao G.Q., Han Y.J., Feng Y.X. Synthesis, structures, and antimicrobial activity of nickel(II) and zinc(II) complexes with 5-methoxy-2-[(3-methylaminopropylimino) methyl]phenol // Коорд. химия. – 2011. – т. 37, № 4. – С. 261-267.
12. Певзнер Н.С. Координационные соединения гидразидов 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойной кислоты с нитратами кобальта(II), никеля(II) и меди (II) // Ученые записки Таврич. нац. университета. – Серия: Биология, химия. – 2006. – т. 19, № 3. – С. 135-139.
13. Ниворожкин Л.Е., Калабин Г.А., Новорожкин А.Л., Валеев Р.Б., Минкин В.И. Кинетика и механизм реакций лигандного обмена внутрикомплексных соединений Cd(II) // Коорд. химия, – 1986. – т. 12, Вып.5. – С. 606-613.
14. Гогоришвили П.В., Нагешашили С.Ш., Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И. Комплексные соединения с бензоилгидразидом и его орто-, мета-, пара-, мононитропроизводными на основе хлоридов элементов II-B подгруппы // Исследов. в обл. химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. – 1974. – Вып.2. – С. 174-180.
15. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д., Харитонов Ю.Я. Колебательные спектры комплексов кадмия с гидразидом пиколиновой кислоты // Коорд. химия. – 1978. – т. 4, № 1. – С. 48-59.
16. Вейганд-Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1969. – 944 с.
17. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование – М.: Химия, 1970. – 360 с.
18. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 273 с.
19. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии / Перевод с чешского к.х.н. Е.Л. Розенберг. – М.: Мир, 1979. – 504 с.
20. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
21. Гликина Ф.Б., Ключников Н.Г. Химия комплексных соединений – М.: Просвещение, 1972. – 168 с.
22. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
23. Chundak S.Yu., Lukachinec L.Yu. Aqua(nitrato-k<sup>2</sup>O,O')bis(4-nitrobenzohydrazide-<sup>2</sup>N<sup>2</sup>,O)cadmium(II) nitrate // Acta Cryst. – 2007. – E63. – P. 2815-2816.
24. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
25. Bean D.C., Krahe D., Wareham D.W. Antimicrobial resistance in community and nosocomial *Escherichia coli* urinary tract isolates, London 2005 – 2006 / D.C.Bean, // Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob. – 2008. – No. 7. – P. 13–17.

Стаття надійшла до редакції: 21.10.2013

## COORDINATION COMPOUNDS OF Zn(II) AND Cd(II) WITH HYDRAZIDE OF 2-CHLORBENZEN ACID: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Roman L.Yu., Chundak S.Yu.

Coordination compounds of Zinc(II) and Cadmium(II) with hydrazide of 2-chlorobenzen 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 and Cadmium hydrazide of 2-chlorobenzen acid is crystallizing in amidohydrazone form at pH=4-5. The bacteriocidal *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter bauman.*, *Pseudomonas aerug. Streptococcus pn.*, *Sarcina fl.* and *Bacil. Subtilis* activity of investigated complex to strains of microorganisms and bacteriostatic to *E. Coli*, *Salmonella typh*, *Klebsiella pn.*, *MRSA*, *Enterobacter cl.*, and *Proteus m.* was found.