

УДК 546-386:535.343-15

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

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Zn(II) ТА Cd(II) З ГІДРАЗИДОМ БЕНЗЕНОВОЇ КИСЛОТИ

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

Хімія координаційних сполук, як один з розділів неорганічної хімії, продовжує успішно розвиватись. Протягом другої половини минулого століття і по сьогодні у даній галузі накопичено великий експериментальний матеріал [1-4].

Привертають до себе увагу і похідні гідразину, що займають важливе місце серед органічних лігандів, які використовують у реакціях комплексоутворення з іонами металів. Це обумовлено різноманітністю їх функціональних властивостей та здатністю змінювати дентатність у залежності від умов проведення конкретної реакції комплексоутворення. У координаційній хімії, похідні гідразину – це ефективні хелатоутворюючі реагенти, які із багатьма металами утворюють координаційні сполуки, що мають різні цінні властивості [5-8].

Дослідження реакцій комплексоутворення вказаних лігандів з іонами Zn(II) та Cd(II) є актуальним з точки зору вивчення їх складу та будови, фізико-хімічних властивостей, оскільки координаційна хімія полідентатних органічних похідних гідразину з металами Цинку(II) та Кадмію(II) вивчена не достатньо.

Метою даної роботи було з'ясування питання про методи синтезу, кристалічну структуру, ідентифікацію та біологічну активність координаційних сполук катіонів Zn^{2+} та Cd^{2+} з гідразидом бензенової кислоти.

Експериментальна частина

У роботі використано солі названих вище металів ($ZnCl_2$, $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) марки «х.ч.». Гідразид бензенової кислоти було синтезовано дією етилового ефіру бензенової

кислоти (марки «х.ч.») на гідразин-гідрат (марки «х.ч.») по відповідній методиці [9]. 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 [10]. Нітроген визначено по мікрометоду Дюма [11]. Карбон та Гідроген – методом Прегля [11], Хлор - об'ємним методом з попереднім спалюванням наважки у кисні [11].

[$Zn(C_7H_8N_2O)_2NO_3$] $NO_3 \cdot H_2O$ (I) Координаційну сполуку одержано зливанням нагрітих етанольних розчинів $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і ГБК, у мольному співвідношенні реагуючих речовин 1:2. Загальний об'єм розчину 15,0 см³. Через добу випали білі голчасті кристали, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим етером і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 75% від теоретичного. $T = 380 \pm 3K$.

[$Zn(C_7H_8N_2O)_2Cl_2$] H_2O (II) Змішували 5,0 см³ водного розчину 1,4г $ZnCl_2$ і 10,0 см³ нагрітого етанольного розчину 2,8г $C_7H_8N_2O$ (мольне співвідношення 1:2). Через 2 доби утворилися блідо-жовті дрібні кристали, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим етером і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 69% від теоретичного. $T = 393 \pm 5K$.

[$Cd(C_7H_8N_2O)_2NO_3$] $NO_3 \cdot H_2O$ (III) Сполуку одержано зливанням нагрітих етанольних розчинів 3,1г $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ і 1,4г

бензгідразиду ($C_7H_8N_2O$). Загальний об'єм розчину становить $10,0 \text{ см}^3$. Через добу виділилися білі голчасті кристали, які відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етиловим спиртом, діетиловим етером і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 86% від теоретичного. $T = 383 \pm 5 \text{ K}$.

$[Cd(C_7H_8N_2O)_2Cl_2]$ (IV) До гарячого водного розчину, що містить 1 ммоль Кадмійдихлориду приливали гарячий етанольний розчин 1 ммоль бензгідразиду. Відразу після охолодження робочого розчину почали викристалізовуватися білі дрібні

кристали, які нагадували сніжинки. Осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали спиртом, діетиловим етером і сушили на повітрі. Вихід продукту становить 71% від теоретичного. $T = 403 \pm 5 \text{ K}$.

Отримані координаційні сполуки добре розчинні у ДМФА, ДМСО, погано розчинні у воді, етанолі і ацетоні, не розчинні у бензені, толуені та хлороформі.

Синтез координаційних сполук гідразидів бензенових кислот з хлоридами Zn^{2+} та Cd^{2+} можна виразити наступною схемою 1.

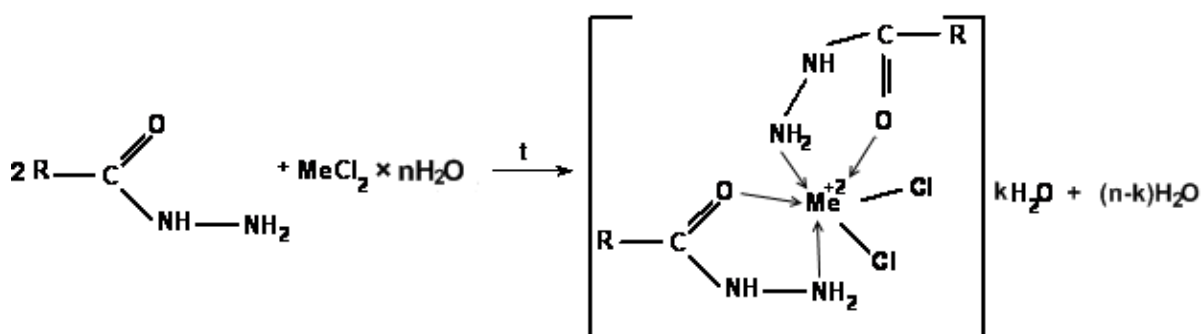


Схема 1. Хімізм процесу синтезу координаційних сполук гідразиду бензенової кислоти з хлоридами Zn^{2+} та Cd^{2+} ($R - C_6H_5-$).

Синтез нітратних координаційних сполук проходить аналогічно наведеної схеми 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 ЯМР 1H -спектрів, які реєстрували в ДМСО- D_6 на спектрометрі «Bruker» 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС.

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 [12]. 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

Базуючись на результатах хімічного аналізу, результати якого представлено у таблиці 1., для синтезованих сполук було запропоновано формули, достовірність яких підтверджено результатами досліджень електропровідності розчинів синтезованих речовин, методами термогравіметрії, 1H ЯМР та ІЧ-спектроскопій.

Таблиця 1. Результати хімічного аналізу координаційних сполук гідрозиду бензенової кислоти з нітратами та хлоридами Цинку та Кадмію

Вміст елементів, %									
М		С		Н		N		Cl	
Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.
C ₇ H ₈ N ₂ O									
		61.60±0.03	61.75	5.80±0.03	5.92	20.44±0.02	20.57		
[Zn(C ₇ H ₈ N ₂ O) ₂ NO ₃][NO ₃ H ₂ O]									
13.50±0.02	13.63	34.91±0.03	35.05	3.59±0.02	3.78	17.41±0.04	17.52	-	-
[Zn(C ₇ H ₈ N ₂ O) ₂ Cl ₂]H ₂ O									
15.18±0.03	15.32	39.32±0.02	39.41	4.13±0.01	4.25	13.01±0.02	13.13	16.50±0.03	16.64
[Cd(C ₇ H ₈ N ₂ O) ₂ NO ₃][NO ₃ H ₂ O]									
21.23±0.01	21.34	31.78±0.03	31.93	3.36±0.02	3.44	15.75±0.03	15.96	-	-
[Cd(C ₇ H ₈ N ₂ O) ₂ Cl ₂]									
24.52±0.04	24.66	36.77±0.03	36.90	3.42±0.02	3.54	12.16±0.03	12.30	15.38±0.02	15.58

Методом ізомольних серій [13] 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(C₇H₈N₂O)₂Cl₂]H₂O ($\lambda = 55,6 \pm 0,4 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2$) і [Cd(C₇H₈N₂O)₂Cl₂] ($\lambda = 28,9 \pm 0,7 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2$) є неелектролітами [14], а [Zn(C₇H₈N₂O)₂NO₃][NO₃H₂O] ($\lambda = 125,8 \pm 0,4 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2$) та [Cd(C₇H₈N₂O)₂NO₃][NO₃H₂O] ($\lambda = 134,4 \pm 0,3 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2$) – двоіонні електроліти.

Варто зауважити, що взаємодія AgNO₃ з розчином [Me(C₇H₈N₂O)₂Cl₂]nH₂O (де Me – Zn²⁺, Cd²⁺; n – кількість молекул води) не привела до виділення білого осаду AgCl.

Враховуючи результати цих досліджень та беручи до уваги дані електропровідності розчинів досліджуваних сполук, можна зробити висновок, що іони Хлору у комплексах II і IV входять у внутрішню координаційну сферу.

Для вирішення питання про характер координації ліганду і місця локалізації координаційного зв'язку у синтезованих сполуках, використано методи ЯМР ¹H та ІЧ-спектроскопії, метод термогравіметрії, повний рентгеноструктурний аналіз та квантово-хімічні розрахунки.

Деякі характеристичні частоти валентних коливань синтезованих сполук, а також некоординованого ліганду подано у таблиці 2.

Таблиця 2. Частоти деяких валентних коливань груп атомів у координаційних сполуках Цинку та Кадмію з бензгідрозидом та некоординованого ліганду

комплекс	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{Me}-\text{O})$	$\nu(\text{Me}-\text{N})$
C ₇ H ₈ N ₂ O	3310	3230	3040	–	1650	–	–	–
I	3256	3172	3056	3608	1636	1412, 1352, 1316	492	624
II	3240	3168	3064	3612	1632	–	488	592
III	3268	3184	3064	3616	1636	1432, 1376, 1332	452	556
IV	3280	3168	3064	–	1636	–	460	544

ІЧ-спектр некоординованого гідрозиду бензенової кислоти містить значну кількість інтенсивних смуг. Виходячи із особливостей структури гідрозидного угруповання -NH-NH₂, у ІЧ-спектрі гідрозиду варто було очікувати три окремі смуги, що перекриваються, які б відповідали коливанням аміногрупи (антисиметричним $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ і симетричним $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$) та валентним коливанням іміногрупи $\nu(\text{NH})$. Однак при

вивченні ІЧ-спектрів гідрозиду бензенової кислоти спостерігались тільки дві смуги валентних коливань N–H у області 3310 і 3220 см⁻¹, які відповідають антисиметричним та симетричним коливанням.

Використовуючи літературні дані для силових констант [15] і проводячи аналіз нормальних координат, розраховано положення абсорбційних смуг поглинання відповідних атомних груп у молекулі

досліджуваного органічного ліганду. Порівнюючи ці дані з даними інших авторів [16] для подібних молекул, проведено ідентифікацію смуг поглинання спектру бензгідразиду. Наприклад, аналізом нормальних координат розраховано, що смуга, яка відповідає $\nu(\text{C}=\text{O})$ групі повинна знаходитися при 1700 см^{-1} . Однак, у літературних даних [5] силова константа відповідає вільній карбонільній групі. У випадку, якщо ця група зв'язана всередині молекули, тим більше при наявності водневого зв'язку, частота валентних коливань даної смуги повинна понижуватися. Експериментально встановлено, що у ІЧ-спектрах $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, записаних у таблетках KBr, валентним коливанням $\nu(\text{C}=\text{O})$ відповідає смуга при 1650 см^{-1} . Оскільки молекула гідразиду містить поряд з карбонільною групою $\text{C}=\text{O}$ також групи NH_2 і NH , то в області прояву валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ з'являється також характеристична смуга плоских деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2)$. Зазвичай ці смуги можуть накладатися і давати одну інтенсивну смугу в області $1690 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Дана смуга називається «амід І». Саме ця смуга і проявляється при 1650 см^{-1} (розщеплення на смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\delta(\text{NH}_2)$ не відбувається).

Такий детальний розгляд смуг валентних коливань груп $\text{C}=\text{O}$ та $-\text{NH}_2$ у гідразиді пояснюється тим, що саме Оксиген карбонільної групи та Нітроген первинної аміногрупи ліганду являються тими донорними атомами, які потенційно можуть приймати участь у координації.

Аналіз ІЧ-спектрів синтезованих координаційних сполук Цинку(II) та Кадмію(II) (Табл. 2.) вказує на пониження частот валентних коливань групи $\text{C}=\text{O}$ у порівнянні з $\nu(\text{C}=\text{O})$ некоординованого ліганду на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$. Це вказує, по-перше, на координацію ліганду з іонами досліджуваних металів через Оксиген карбонільної групи, а по-друге, на міцний водневий зв'язок, що має місце у вільному кристалічному ліганді, який можна порівняти зі зв'язком метал-ліганд. Частоти валентних коливань первинної аміногрупи NH_2 у всіх чотирьох досліджуваних комплексах помітно знижені у порівнянні з частотами $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ некоординованого гідразиду ($\sim 30-60 \text{ см}^{-1}$), тим самим підтверджуючи участь NH_2 -групи

гідразиду у комплексоутворенні. Отже, розглянутий гідразид веде себе як бідентатний ліганд, який з іонами Zn^{2+} та Cd^{2+} утворює координаційні сполуки у кето-формі.

У ІЧ-спектрах нітратних комплексів $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$ та сполуки $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$ аніони NO_3^- проявляються у виді широких інтенсивних нерозщеплених смуг при 1376 см^{-1} і 1352 см^{-1} відповідно, що згідно літературних даних [15] однозначно вказують на їх іоногенний характер. На положення NO_3^- -іону у зовнішній сфері у наведених комплексах вказують також дані електропровідності цих сполук. Крім цього, в ІЧ-спектрах $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$ спостерігається розщеплення даної смуги на дві складові з максимумами при 1432 , 1332 см^{-1} та 1412 , 1316 см^{-1} , що вказує на перехід нітрат-іону у внутрішню координаційну сферу. Зауважимо, що бідентатна координація нітрат-іону до центрального атому металу є найбільш імовірною у обох випадках, хоча складний вид спектру у даній області не дозволяє однозначно визначити смуги поглинання бідентатно координованого нітрат-аніону.

До коливань за участю зв'язку $\text{Me}-\text{N}$ віднесено високочастотні смуги у межах $\sim 700 \text{ см}^{-1}$, а низькочастотні ($\sim 400-520 \text{ см}^{-1}$) – за участю зв'язку $\text{Me}-\text{O}$. Оскільки смуга поглинання хлорид-іону знаходиться за межами розглянутої області ІЧ-спектру [15], тому значення частоти її поглинання не приводиться.

Розгляд частот коливань фенольного кільця не проводилось, оскільки вони не інформативні з точки зору комплексоутворення.

Таким чином, проведені ІЧ-спектроскопічні дані показують, що досліджуваний гідразид бензенової кислоти у реакціях комплексоутворення з іонами Zn^{2+} і Cd^{2+} є бідентатним лігандом і використовує для координації до іонів металів атоми Оксигену карбонільної групи та Нітрогену кінцевої аміногрупи гідразиду, тим самим вступає в реакцію у амідогідразоновій формі. У процесі взаємодії з іонами металів спостерігається утворення п'ятичленного метало-циклу.

Для вирішення питання про характер координації лігандів вказаними металами і місця локалізації координаційного зв'язку в досліджуваних комплексах проведено також співставлення характеристичних смуг

поглинання у ^1H ЯМР спектрах синтезованих сполук та некоординованого гідрозиду. Результати цих досліджень наведено у таблиці 3.

Таблиця 3. Дані ^1H ЯМР спектроскопії координаційних сполук Zn^{2+} та Cd^{2+} з гідрозидом бензенової кислоти та некоординованого ліганду

Координаційна сполука	δ , м.ч., J, Гц
$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	9.786 _м (1H, NH); 7.448, 7.837 2 _м (5H, C ₆ H ₅); 4.503 _м (2H, NH ₂)
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$	10.487 _м (1H, NH); 7.889, 7.508 2 _м (5H, C ₆ H ₅); 5.374 _м (2H, NH ₂)
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$	10.475 _м (1H, NH); 7.874, 7.523 2 _м (5H, C ₆ H ₅); 5.281 _м (2H, NH ₂)
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$	11.148 _м (1H, NH); 7.918, 7.653, 2 _м (5H, C ₆ H ₅); 6.002 _м (2H, NH ₂)
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$	10.149 _м (1H, NH); 7.834, 7.507 2 _м (5H, C ₆ H ₅); 4.945 _м (2H, NH ₂)

Аналізуючи дані, представлені у Табл. 3. спостерігаємо значне зміщення хімічного сигналу протонів при групах гідрозидного фрагменту (тобто при NH, NH₂) координаційних сполук у порівнянні з некоординованим гідрозидом у більш сильне поле, що підтверджує його участь в утворенні координаційного зв'язку [17]. Різниця становить близько 0,2 – 0,4 м.д. Оскільки кількість протонів вихідного ліганду і органічної частини координаційних сполук є однаковою, можемо зробити висновок, що

зв'язки між гідрозидною групою і металом утворюються без заміщення атомів Гідрогену. Тобто зв'язки між органічним лігандом і центральним іоном металу є координаційними.

Враховуючи аморфність синтезованих координаційних сполук для з'ясування способу координації лігандів, геометрії координаційного поліедру, параметрів ґратки та деяких їх фізико-хімічних властивостей проведено квантово-хімічні розрахунки, результати яких представлено у таблиці 4.

Таблиця 4. Результати квантово-хімічних розрахунків параметрів координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з бензгідрозидом та їх константи стійкості

Координаційна сполука	Розраховано теоретично						Встановлено експериментально	
	Параметри ґратки, Å			V, Å ³	S, кал/моль×К	P, Д	$\epsilon \times 10^2$	$\beta \times 10^4$
	a	b	c					
I	7.52	4.85	16.00	583.55	200.58	10.19	17.3±0.4	6.3±0.2
II	7.45	4.93	13.03	478.57	183.37	6.76	17.9±0.6	4.3±0.2
III	12.50	6.19	16.05	1241.87	192.06	14.04	17.5±0.4	1.8±0.3
IV	11.48	3.62	13.92	578.48	210.42	7.70	16.8±0.7	1.9±0.2

Примітка: pH = 4-5; $C(\text{Me}^{2+}) = 10^{-3}$ моль/см³ (де Me = Zn^{2+} , Cd^{2+}); $C(\text{ГБК}) = 10^{-2}$ моль/см³; $\lambda = 380$ нм; $l = 1$ см

Аналізуючи дані таблиці 4. спостерігаємо, що досліджувані комплекси мають відносно високе значення дипольного моменту та середню стійкість. Оскільки нітрат-іон є полярним [18], відповідно нітратні координаційні сполуки мають майже у два рази більші значення дипольного моменту ніж хлоридні.

Розраховані величини ентропії комплексів вказують, що досліджувані сполуки є досить стійкими, що узгоджується із значеннями константи стійкості систем, розрахованих методом Комаря [19].

У таблиці 5. представлено результати розрахунків ефективних зарядів ядер досліджуваних координаційних систем.

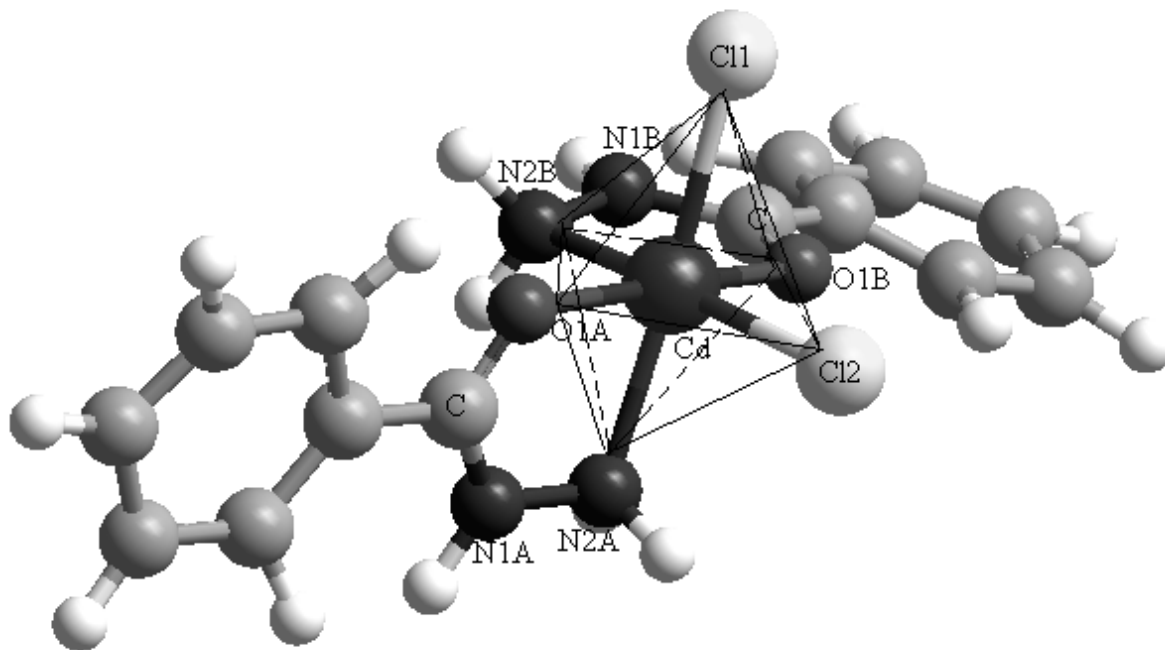
Таблиця 5. Результати квантово-хімічних розрахунків ефективних зарядів ядер координаційних сполук Zn^{2+} і Cd^{2+} з бензгідразидом

Сполука	Ефективні заряди ядер
I	Zn +0.027; O1A -0.281; N2A -0.294; O1B -0.288; N2B -0.054; O1 -0.743; O2 -0.671
II	Zn +0.157; O1A -0.358; N2A +0.398; O1B -0.345; N2B -0.395; C11 -0.693; C12 -0.670
III	Cd +0.826; O1A -0.375; N2A -0.036; O1B -0.388; N2B -0.022; O1 -0.760; O2 -0.819
IV	Cd +1.376; O1A -0.389; N2A -0.015; O1B -0.420; N2B -0.058; C11 -0.698; C12 -0.672

Таким чином, величини квантово-хімічних розрахунків по ефективним зарядам ядер відповідають значенням для іонно-ковалентного типу координаційного зв'язку між центральним атомом та донорними центрами лігандів, крім $[Cd(C_7H_8N_2O)_2Cl_2]$. Для останньої значення ефективного заряду Cd +1,4, тобто переважає ковалентно-іонний тип зв'язку між вищезгаданими атомами. Таку відмінність ми пояснюємо різницею

атомних радіусів центральних атомів (у Кадмію радіус більший, ніж у Цинку і величина іонного потенціалу більша [18]).

Таким чином, за допомогою пакету квантово-хімічних розрахунків у наближенні PM3 можемо отримати оптимізовані структури координаційних сполук. На Рис. 1., як приклад, представлено одну з них, а саме структуру координаційної сполуки $[Cd(C_7H_8N_2O)_2Cl_2]$.

**Рис. 1.** Оптимізована структура координаційної сполуки $[Cd(C_7H_8N_2O)_2Cl_2]$.

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 $89,45^\circ - 92,53^\circ$. Геометрія координаційного поліедру центрального атому досліджуваних сполук має форму

октаедра (Рис. 1.), тобто координаційне число центрального іону металу рівне шести.

Термогравіметричні дослідження [19] синтезованих координаційних сполук з гідразидом бензенової кислоти проведено (як приклад) на комплексі $[Zn(C_7H_8N_2O)_2NO_3] \times NO_3 \cdot H_2O$. Процес термічного розкладу показано на Рис. 2.

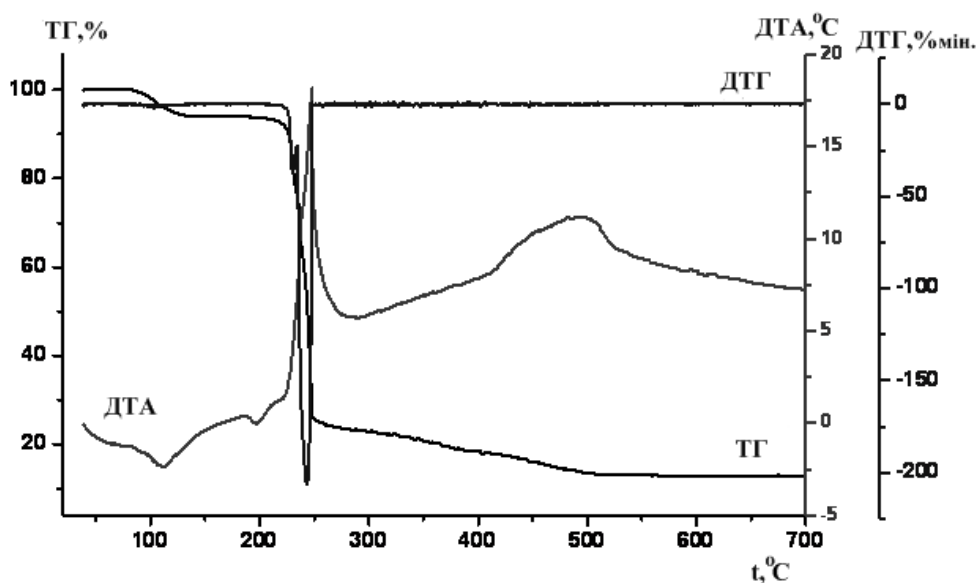


Рис. 2. Дериватограма координаційної сполуки $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Як видно з даних Рис. 2. процес розкладу сполуки протікає у широкому температурному режимі. Уже при 105°C координаційна сполука починає плавитись і при 110°C проходить відщеплення зовнішньосферної молекули води, що супроводжується незначним ендоефектом і втратою маси на 3,95% (теор. 3,75%). При температурі 230°C відбувається другий незначний ендотермічний процес відриву диоксиду Нітрогену (NO_2), що супроводжується втратою маси 9,8% (теор. 9,59%). Утворення і відщеплення NO_2 одночасно призводить до двох, протилежних за енергією, процесів. А саме при 248°C на кривій ДТА спостерігається значний екзо-, а на кривій ДТГ - ендотермічний процеси, які супроводжуються втратою маси на 62,63%. Залишкова маса сполуки складає 17,00%, що відповідає відсотковому вмісту оксиду Цинку (теор. 16,96%).

Таким чином, наведена інтерпретація повністю співпадає уявленням про те, що у досліджуваних координаційних сполуках молекули гідрату бензенової кислоти присутні у внутрішній координаційній сфері у амідній формі і зв'язані з атомами Zn^{2+} , Cd^{2+} через групи NH_2 і CO , утворюючи п'ятичленні цикли, що узгоджується із результатами методів ^1H ЯМР та ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та підтверджено квантово-хімічними

розрахунками, на користь октаедричної будови біслігандних координаційних сполук Цинку та Кадмію.

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 [20]. Результати досліджень представлено у таблиці 6.

Досліджено, що 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 *Acinetobacter bauman*, *Sarcina flava*, *Proteus m.* визначувані сполуки 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.

Таблиця 6. Результати досліджень біологічної активності координаційних сполук Zn(II) та Cd(II) з гідразидом бензенової кислоти

№	Мікроорганізми	I	II	III	IV
1	<i>Escherichia coli</i>	7.3±0.3	8.6±0.3	14.5±0.3	20.2±0.4
2	<i>Staphylococcus aureus</i>	8.7±0.3	10.5±0.2	20.3±0.2	20.6±0.3
3	<i>Salmonella typh.</i>	6.2±0.3	10.6±0.4	10.3±0.3	13.2±0.3
4	<i>Klebsiella pn.</i>	6.4±0.2	10.6±0.3	11.7±0.1	11.7±0.3
5	<i>Acinetobacter bauman.</i>	10.4±0.2	11.5±0.3	22.5±0.5	22.2±0.1
6	<i>Sarcina fl.</i>	16.4±0.3	10.2±0.2	34.8±0.3	34.3±0.5
7	<i>Pseudomonas aerug.</i>	33.9±0.2	35.7±0.2	35.5±0.3	25.7±0.1
8	<i>Streptococcus pn.</i>	20.3±0.1	21.3±0.3	30.7±0.4	35.7±0.3
9	<i>Bacil.subtilis</i>	20.7±0.3	25.7±0.1	35.7±0.2	30.6±0.4
10	<i>MRSA</i>	8.4±0.2	9.3±0.3	12.5±0.2	15.4±0.3
11	<i>Enterobacter cl</i>	7.1±0.2	11.4±0.4	12.8±0.1	19.2±0.2
12	<i>Proteus m.</i>	14.4±0.3	11.7±0.2	13.7±0.3	15.7±0.3
13	<i>Klebsiella ox.</i>	9.6±0.4	6.3±0.4	10.6±0.4	13.4±0.3

Практично не чутливими є досліджувані координаційні сполуки Цинку до мікроорганізмів роду *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typh.*, *Klebsiella pn.*, *MRSA*, *Enterobacter cl*, *Klebsiella ox.* (зона затримки росту менше 10 мм), а Кадмію до *Escherichia coli*, *MRSA* та *Klebsiella ox.* Таким чином, досліджувані координаційні сполуки можна використати як речовини направленої дії на конкретний вид мікроорганізму.

Висновки

Встановлено, що гідразид бензенової кислоти у реакціях комплексоутворення у слабо кислому середовищі (pH=4-5) виступає у якості бідентатного ліганду, утворюючи з іонами Zn²⁺ та Cd²⁺ катіонні координаційні сполуки у амідогідразидній формі. Центральний атом металу у всіх випадках має координаційне число рівне 6, а координаційний багатогранник - октаедр. Координація органічного ліганду до центрального іону металу відбувається хелатно з утворенням зв'язків з C=O→Me, Me←NH₂. Вакантне місце центрального атому доповнюють молекули кислотного залишку, а саме іони NO₃⁻ чи Cl⁻.

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

Список використаних джерел

1. Biswas S., Sarkar S., Steele I.M., Sarkar S., Mostafa G., Bhaumik B.B., Dey K. Two-dimensional supramolecular assembly of phenylmercury(II) and cadmium(II) complexes with a tridentate thiohydrazone NNS donor ligand: Synthesis, coordination behavior and crystal structure. *Polyhedron*. 2007, 26, 5061-5068.
2. Hong Z., Du L., Yu Y.P. Syntheses and crystal structures of cobalt(III) and zinc(II) complexes with schiff bases. *Коорд. хімія*. 2011, 37(5), 341-347.
3. 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, 11, 308-312.
4. Obadovic D.Z., Leovac V.M., Petrovic D.M., Chundak S.Yu. Thermal decomposition of octahedral Co(II) complexes with 1-naphtylacetic acid hydrazide. *J. Therm. Analys.* 1990, 36, 2483-2492.
5. Zhang J., Pan F., Cheng H., Du W. Synthesis and crystal structures of schiff base zinc(II) complexes with antibacterial activity. *Коорд. хімія*. 2010, 36(7), 517-522.
6. Rehman W., Saman F., Ahmad I. Characterization, and biological study of some biologically potent schiff base transition metal complexes. *Коорд. хімія*. 2008, 34(9), 688-691.
7. Bedia K.-K., Elcin O., Seda U., Fatma K., Nathaly S., Sevim R., Dimoglo A. Synthesis and characterization of novel hydrazide-hydrazone and the study of their structure – antituberculosis activity. *Eurp. J. of Med. Chem*. 2006, 41, 1253-1261.
8. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. Физиологически активные комплексы гидразонов. *Хим.-фарм. журн.* 1992, 26(5), 30-36.
9. Вейганд-Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С. 944.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 360.
11. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 224.
12. Sheldrick G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008, A64, 112-122.
13. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С.432.
14. Гликина Ф.Б., Ключников Н.Г. Химия комплекных соединений. М.: Просвещение, 1972. С. 168.
15. Кадзуо Н. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 536.
16. Мачхошвили Р.И., Харитонов Ю.Я., Гогоришвили П.В., Нагешвили С.Ш. ИК спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и ртути с орто-, мета- и паранитробензоил-гидразином. *Журн. неорг. химии.* 1974, 19(7), 1765-1771.
17. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. С. 401.
18. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2000. С. 592.
19. Егунов В. П. Введение в термический анализ. С.: СамВен, 1996. С. 270.
20. Bean D.C., Krahe D., Wareham D.W. Antimicrobial resistance in community and nosocomial *Escherichia coli* urinary tract isolates, London: *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.* 2008, 7, 13-17.

Стаття надійшла до редакції: 06.06.2014.

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

Roman L.Yu., Chundak S.Yu.

Coordination compounds of Zinc(II) and Cadmium(II) with hydrazide 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 Zn²⁺ and Cd²⁺ hydrazide of benzen acid is crystallizing in amidohydrazone form at pH=4-5. The bacteriocidal *Pseudomonas aerug.*, *Streptococcus pn.* and *Bacil. Subtilis* activity of investigated complex to strains of microorganisms and bacteriostatic to *Acinetobacter bauman*, *Sarcina flava* and *Proteus m.* was found.