

УДК 54-386:547.234

Т. В. Кокшарова, Т. В. Мандзий, Т. С. Скакун, Ю. А. Анисимов

Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С БЕНЗГИДРАЗИДОМ

Обзор. Дана характеристика бензгидразида в качестве лиганда в координационных соединениях. Указаны потенциальные области применения бензгидразида и его комплексов. Приведена общая характеристика его способности к комплексообразованию: донорные центры, таутомерные формы, теоретически возможные способы координации к металлу.

Рассмотрены состав и строение бензгидразидных комплексов d-металлов с различными анионами. Для различных комплексообразователей охарактеризованы комплексы галогенидов, сульфатов, нитратов, тиоцианатов, перхлоратов, нитритов, ацетатов. Приведены примеры комплексов с кетонной и енольной формами бензгидразида. Рассмотрены комплексы с сольватными молекулами воды и метанола. Для некоторых соединений приведены общие характеристики структур по данным РСА.

Указано на особенности взаимодействия с бензгидразидом солей меди(II) с различными анионами. Приведены данные по комплексам ванадия, включающим бензгидразид с разными степенями депротонирования. Показано изменение способа связывания бензгидразида со ртутью в зависимости от аниона. Приведены примеры биметаллических и смешаннолигандных комплексов.

Описана структура комплексов $[\text{Co}(\text{HL})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (H_2Mal – малоновая кислота) и $[\text{Co}(\text{HL})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_3Ssal – 5-сульфосалициловая кислота).

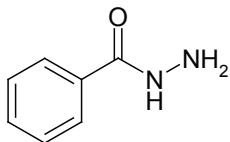
Рассмотрены аспекты биологической активности некоторых комплексов: бактерицидная, фунгицидная, цитотоксическая.

Ключевые слова: координационные соединения, переходные металлы, бензгидразид

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕНЗГИДРАЗИДА КАК ЛИГАНДА

Гидразиды являются перспективными азотсодержащими лигандами для синтеза координационных соединений с уникальными свойствами, которые могут найти широкое применение на практике [1].

Бензгидразид (HL) – гидразид бензойной кислоты:

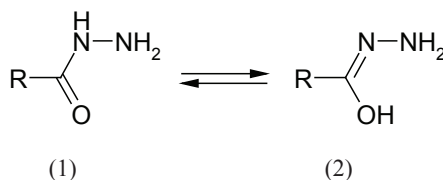


Гидразиды ароматических кислот и их производные показывают разнообразную биологическую активность, включая противоопухолевую, антибактериальную и противогрибковую, противогельминтную, противосудорожную [2-4]. Гидразиды кислот проявляют антитуберкулезную активность, которую приписывают их способности образовывать хелаты с двухзарядными ионами некоторых мета-

ллов [5]. Многие замещенные гидразиды кислот используются для лечения психотических и психоневротических состояний, при которых главным симптомом является депрессия. Механизм подобного действия связан с ингибированием многих реакций, катализируемых пиридоксаль-5-фосфатом в качестве коэнзима. Для каталитической активности энзима аминоксидазы требуются ион Cu^{2+} и такой коэнзим. Ингибирование моноаминоксидазы приводит к возрастанию уровня катехоламинов и серотонина в определенных участках центральной нервной системы. Причинами подобного действия могут быть реакции гидразидов кислот с металлическим центром энзима аминоксидазы, в том числе с участием пиридоксальной группировки [6]. Гидразиды карбоновых кислот, их производные и комплексы металлов на их основе используются в решении проблем окружающей среды, для очистки сточных вод от металлов методом экстракции, для сорбции и в ионообмене, для стабилизации полимеров, для аналитических целей [3]. Они являются исходными материалами для широкого круга фармацевтической продукции и поверхностно-активных веществ [4]. Бензгидразид и его производные имеют сильную инсектицидную активность и исключительно эффективны против насекомых, чувствительных к фосфорорганическим реагентам [7].

Бензгидразид содержит два активных центра: карбонильный атом кислорода и атом азота первичной аминогруппы [8]. Терминальная NH_2 -группа более основная по сравнению с NH -группой, но в твердом состоянии является H -связанной [9]. Авторы [10, 11] на основании данных по константам образования и ИК спектроскопии комплексов меди(II) и кадмия(II) предположили два возможных варианта координации бензгидразида: 1) через атомы карбонильного кислорода и азота аминогруппы, 2) только через карбонильный атом кислорода.

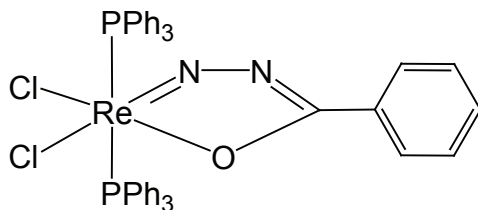
В водных растворах бензгидразида находятся в равновесии две таутомерные формы:



В нейтральной и слабокислой среде доминирует кето-форма (1), а при подщелачивании равновесие сдвигается в сторону енольной формы (2), способной к отщеплению протона [12]. Поэтому возможно образование двух видов комплексов в зависимости от среды и условий выделения. В нейтральной и слабокислой среде он выступает как нейтральный моно- или бидентатный лиганд с образованием катионных комплексов, тогда как в щелочной среде он выступает как одноосновный бидентатный лиганд с образованием нейтральных комплексов [5].

Вследствие этого возможно образование комплексов, содержащих остатки L^- депротонированной молекулы бензгидразида. Авторы [12] получили $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{HL})$. В депротонированной форме бензгидразид входит и в состав растворимого в ДМФА и ДМСО комплекса на основе диэтилдитиокарбоната никеля $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COS}_2)_2\text{L}]$ [13].

В работе [14] описаны комплексы рения(V), в которых бензгидразид выступает как трехосновный бидентатный лиганд:



Синтез и структура бензгидразидных комплексов d-металлов

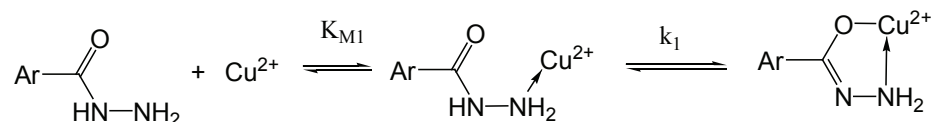
Особый интерес в связи как с биологическими, так и с химическими аспектами представляют бензгидразидные комплексы меди. При взаимодействии с бензгидразидом солей меди(II) возможно образование комплексов Cu^{2+} , Cu^+ , а также соединений, которые одновременно содержат медь в неодинаковых степенях окисления. Авторы [15] получили комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ голубого цвета взаимодействием спиртового раствора бензгидраза с водным раствором сульфата меди(II). Очевидно, это был первый комплекс с бензгидразидом в качестве лиганда. Позже было предположено, что координация меди(II) с бензгидразидом в этом соединении осуществляется через карбонильный кислород и терминальный атом азота аминогруппы с образованием пятичленного хелатного кольца с плоской конфигурацией иона меди [6]. Комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ аналогичного строения темно-синего цвета с искаженной октаэдрической геометрией, подтвержденной методами магнетохимии, ЭС и ЭПР, описан также для нитрата меди(II) [16]. Он не растворяется в воде, этаноле, хлороформе, ацетоне, эфире и бензоле, но растворяется в ДМФА и ДМСО.

Был получен также несольватированный комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})_2](\text{NO}_3)_2$, для которого в работах [3] и [17,18] из практически идентичных данных РСА сделаны неодинаковые выводы о структуре комплекса. Авторы [3] считают, что структура построена из дискретных плоско-квадратных катионов, в которых ион меди связан с двумя молекулами бензгидраза через карбонильный кислород амида и азот аминогруппы с образованием хромофора CuN_2O_2 . Два нитрат-аниона не координированы, но взаимодействуют с комплексным катионом посредством водородной связи с использованием атомов кислорода нитрат-аниона и водородов аминогруппы гидразидного фрагмента. А в работах [17, 18] утверждается, что два атома кислорода нитрат-ионов в этом комплексе находятся в апикальных позициях вытянутого сильно аксиально искаженного октаэдра CuN_2O_4 . Противоречие, очевидно, может быть связано с тем, что расстояние $\text{Cu}-\text{O}(\text{нитрат})$ велико (2.568 Å), поэтому авторы [18] считают, что кислород нитрат-аниона можно рассматривать как полукоординированный. Довольно близкую структуру имеет и аналогичный комплекс никеля $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2]$ [7]. В нем, как и в комплексе меди, нитрат-ионы находятся в апикальных положениях слегка искаженного октаэдра.

В случае хлорида меди выделяется несколько комплексов с бензгидразидом [19]: $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_4(\text{HL})_2\text{Cl}_5$. Строение последнего комплекса объяснено в работе [6], где показано, что при взаимодействии ледяных растворов хлорида меди(II) с бензгидразидом образуется обычный комплекс $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$, а при взаимодействии горячих растворов и при избытке меди(II) выделяется комплекс, содержащий медь одновременно в двух степенях окисления: $[(\text{HL})_2\text{Cu}]^{2+}2\text{Cl}^-3\text{CuCl}$, с переносом заряда между ними, установлена его структура методом РСА.

Растворимые в метаноле и этаноле комплексы бензгидразида с различными солями меди $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COO}$) описаны также в работе [3].

Авторы [10] методом рН-метрического титрования установили, что диссоциации протона от амидного азота способствует ассоциация иона меди к терминальному азоту, что зависит от электронной структуры гидразида. Исходя из этого, процесс хелатообразования некоторых гидразидов, в том числе изоникотингидразида и бензгидразида, можно рассматривать как состоящий из двух стадий:

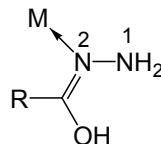


Первая стадия зависит от основности терминального азота, а вторая – от кислотности амидного азота. Эти же авторы выделили комплексы хлоридов меди(II) (голубого цвета) и кадмия(II) (бесцветный) с бензгидразидом состава MLX_2 [11].

Получен смешаннолигандный комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и определена его структура [18]. В нем геометрия меди лучше всего описывается как очень слабо искаженный плоский квадрат. Медь связана с двумя пиридиловыми атомами азота, карбонильным кислородом и азотом гидразина, т.е. хромофор CuN_3O . Довольно похожий комплекс, содержащий кроме бензгидразида также аминный лиганд, описан также для никеля: $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{Tren})](\text{ClO}_4)_2$ (Tren – трис(аминоэтил)амин) [7].

В результате взаимодействия галогенидных солей с бензгидразидом были получены комплексы состава $\text{M}(\text{HL})_3\text{X}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 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]. Установлено, что имеются закономерности в изменении растворимости в воде: она монотонно падает в ряду хлоридов с увеличением порядкового номера металла-комплексобразователя от марганца к никелю. Комплексы аналогичного состава $\text{M}(\text{HL})_3\text{SO}_4$ эти же авторы получили и с сульфат-анионом [12].

В работе [21] описаны высокоспиновые комплексы $\text{M}(\text{HL})\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Cd}$), $\text{Fe}(\text{HL})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{HL})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{HL})_3\text{Cl}_3$, $\text{Ni}(\text{HL})_3\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{HL})_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Стехиометрия выделяющихся продуктов определяется анионом взятой соли и соотношением металл : лиганд при синтезе. Так, для цинка и кадмия авторы [22] получили $[\text{M}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$), $[\text{Zn}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$. Авторы [21] считают, что в полученных ими комплексах бензгидразид связан в имидольной форме монодентатно через азот:



С ними не согласны авторы [6], которые выделили ряд комплексов бензгидразида с различными солями кобальта и никеля: $\text{M}(\text{HL})_3\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{M} = \text{Co}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4$), $\text{M}(\text{HL})_2(\text{SCN})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), $\text{Ni}(\text{HL})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Они считают, что бензгидразид бидентатен с координацией через карбонильный кислород и азот аминогруппы.

Авторы [23] синтезировали комплексы с кетонной формой бензгидразида: $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4$), $\text{Cu}(\text{HL})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \frac{1}{2} \text{SO}_4$), $\text{M}(\text{HL})_3\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$; $\text{M} = \text{Co}, \text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4$), а для меди(II) и кобальта (III) также и с депротонированным лигандом – CuL_2 и CoL_3 .

Получены комплексы кобальта(II) $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4$) $[\text{Co}(\text{HL})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, n = 3, \text{X} = \text{NO}_3, n = 0$) красного либо розового цвета, растворимые в воде, этаноле, ДМФА, ДМСО и пиридине и нерастворимые в хлороформе, ацетоне, эфире и бензоле [24].

Описаны комплексы $[\text{M}(\text{HL})_2]\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; \text{X} = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{COO}^-$), в состав которых бензгидразид входит в кетонной форме [8].

Для цинка известны бензгидразидные комплексы с нитрит-анионом $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{NO}_2)_2]$, а также содержащие одновременно различные анионы – $[\text{Zn}(\text{HL})_3](\text{ClO}_4)\text{BrH}_2\text{O}$ [25]. Комплексы с различными анионами получены и для никеля – $[\text{Ni}(\text{HL})_3](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ [7].

Авторы [26] определили структуру сольвата с метанолом $[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. Геометрия этого комплекса весьма близка к изученной нами [27] структуре гидратированного комплекса $[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В комплексном катионе лиганды координированы к центральному иону бидентатно, хелатируя ион металла через кислород и гидразиновый азот. Структурные единицы кристалла связаны катион-анион электростатическим взаимодействием и водородными связями, включающими обе молекулы воды, оба аниона хлора и атомы азота хелатных колец комплексного катиона (рис. 1).

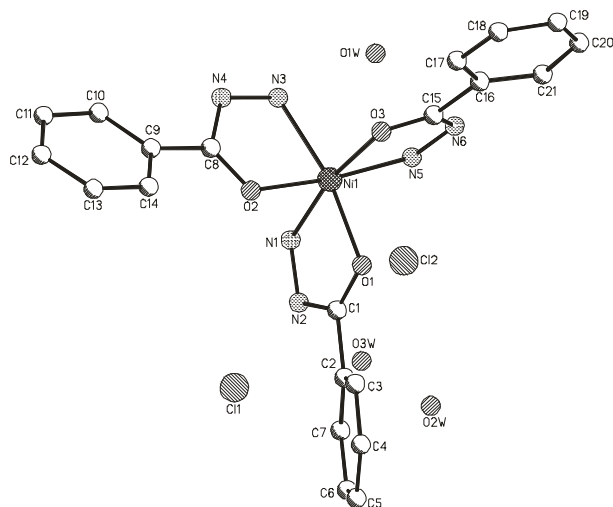
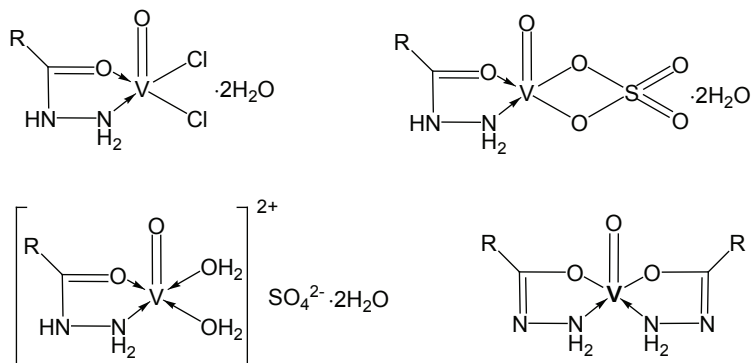


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Описаны также и не содержащие сольватных молекул хорошо растворимые в этаноле и метаноле комплексы никеля(II) состава 1:3 $[\text{Ni}(\text{HL})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \frac{1}{2} \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COO}$) с искаженно-октаэдрическим окружением никеля [26]. Для нитрата никеля получен также комплекс $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2]$ [7]. В этом соединении, как и в двух других, описанных в работе [7], бензгидразид для связывания с металлом исполь-

зует кислород и аминный азот. При этом октаэдры в комплексах $[\text{Ni}(\text{HL})_3](\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)$ и $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{Tren})](\text{ClO}_4)_2$ сильно искажены.

В работе [28] синтезированы и охарактеризованы растворимые в воде и нерастворимые в органических растворителях комплексы солей ванадила с бензгидразидом $[\text{VO}(\text{HL})\text{X}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \frac{1}{2} \text{SO}_4$), $[\text{VO}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также очень хорошо растворимый в органических растворителях и нерастворимый в воде VOL_2 , все они парамагнитны и соответствуют мономерному строению. Им приписано строение:



Авторы [29] при реакции дипиколината ванадила с бензгидразидом получили комплекс $[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{VO}(\text{dipic})(\text{NHNCOPh})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующийся в растворе в результате диспропорционирования. Его катион (рис. 2) содержит семикоординационный ванадий(III) с двумя молекулами воды в апикальном положении пентагональной бипирамиды

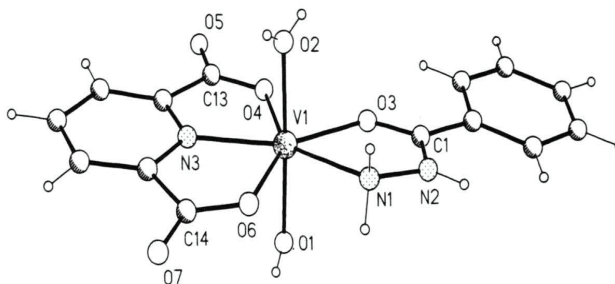


Рис. 2. Структура комплексного катиона $[\text{V}(\text{dipic})(\text{NH}_2\text{NHCOPh})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Анион содержит дважды депротонированный гидразидо(2-) лиганд NHNCOPh^{2-} , образующий N,O-хелат (рис. 3).

При использовании в качестве прекурсора аква-оксо-салициальдегид-L-аланинато-ванадия(IV) был получен комплекс $[\text{VO}(\text{ONO})(\text{NHNCOPh})]\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4).

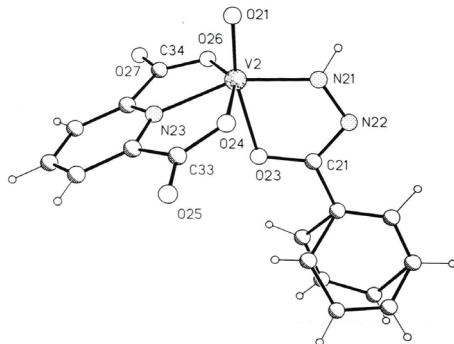


Рис. 3. Структура комплексного аниона $[VO(dipic)(NHNCOPh)]^{2-}$

Работа [29] представляет особый интерес с той точки зрения, что в ней структурно охарактеризованы молекулярная форма бензгидрида $NH_2NHCOPh$, монодепротонированная $NHNHCOPh$ и дважды депротонированная $N^--NHCOPh$.

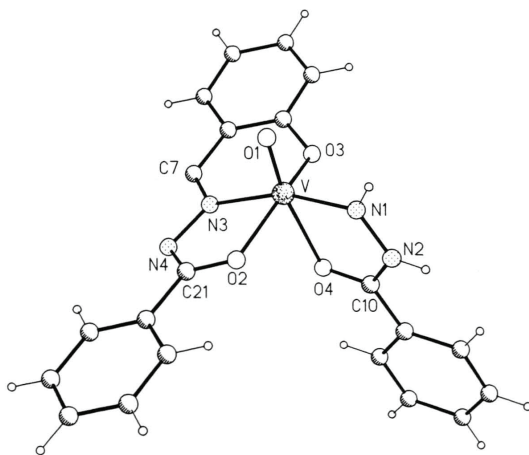
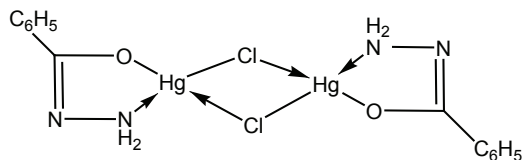
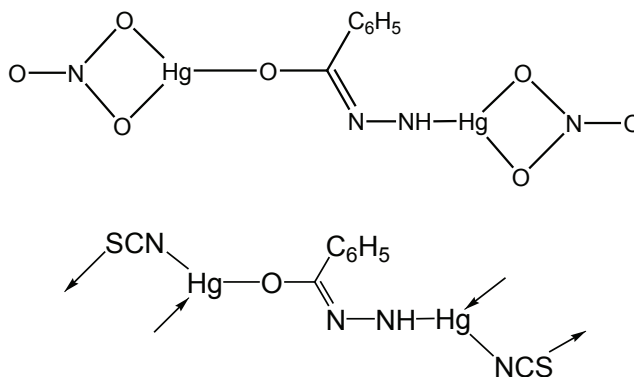


Рис. 4. Структура комплекса $[VO('ONO')(NHNHCOPh)]H_2O$

Авторы [5] выделили комплекс $Hg(HL)_2Cl_2$ и предположили в нем монодентатную координацию бензгидрида через азот аминогруппы. Был также выделен комплекс $HgLCI$ [5, 9]. Комплексу $HgLCI$ авторы [9] приписали строение:



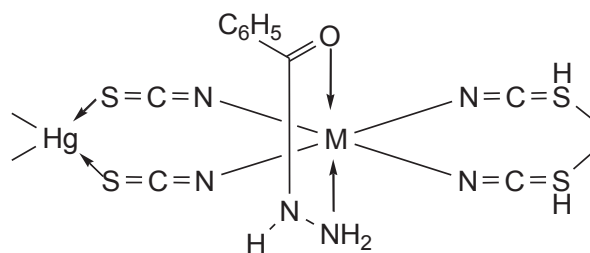
Описаны также комплексы с дважды депротонированным бензгидразидом $\text{Hg}_2(\text{L-H})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{SCN}$) [5], которым приписано строение [9]:



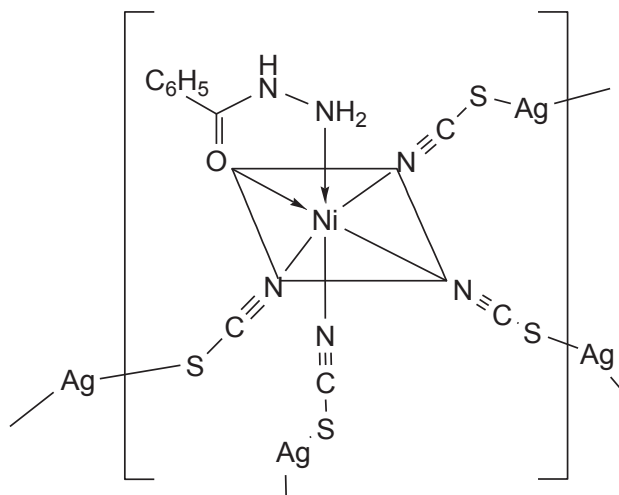
Авторы [30] синтезировали диамагнитный при комнатной температуре и растворимый только в дихлорметане комплекс $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HL})]$ желтого цвета, чувствительный к действию воздуха, в связи с чем его цвет постепенно изменяется.

Были получены комплексы $[\text{Pt}(\text{HL})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [2]. Комплексы $[\text{Pt}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ранее были описаны в работе [31].

Представляют большой интерес биметаллические комплексы, в состав которых входит бензгидразид. В работе [32] описаны растворимые только в ДМФА и ДМСО комплексы меди, цинка, кобальта и никеля с тетрацианомеркурат-анионом состава $\text{MHg}(\text{HL})_2(\text{SCN})_4$, которым авторы приписали следующее строение:



Были получены также комплексы и с тетрацианоаргентатами никеля $\text{Ni}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2 \cdot \text{HL}$ [33] и кобальта $\text{Co}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2 \cdot \text{HL}$ [34]. Они также имеют полимерное строение за счет мостиковых групп SCN, например:



Отмечено, что комплекс $\text{Co}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2\text{HL}$ не растворяется в неполярных растворителях (бензол, гексан, CCl_4 , CHCl_3) и разлагается в полярных (вода, этанол, ацетон, ДМФА, ДМСО). На основании величины сопротивления при комнатной температуре авторы [34] отнесли его к полупроводникам. Аналогичные соединения бензгидразида для никеля и кобальта получены также и с тетрацианокупратами(I) [35].

Гораздо меньше по сравнению с солями неорганических кислот изучено взаимодействие бензгидразида с карбоксилатами. Вместе с тем продукты такого взаимодействия могут иметь весьма интересное строение.

Нами синтезировано соединение $[\text{Co}(\text{HL})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (H_2Mal – малоновая кислота), имеющее молекулярную структуру с искаженно-октаэдрической координацией кобальта [36]. Бензгидразид образует пятичленный, а малонат-анион – шестичленный хелатный цикл. Октаэдр дополняется двумя молекулами воды (рис. 5).

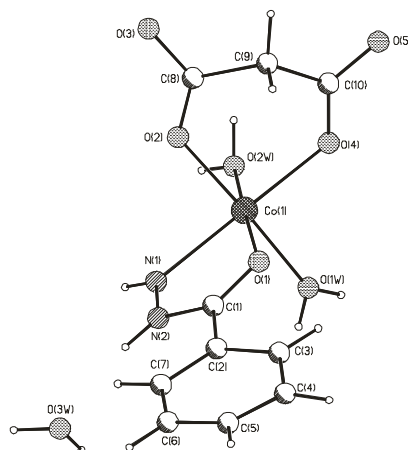


Рис. 5. Структура комплекса $[\text{Co}(\text{HL})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (H_2Mal – малоновая кислота)

Получено также соединение $[\text{Co}(\text{HL})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_3Ssal – 5-сульфосалициловая кислота) [37]. Его структурные единицы – комплексные катионы $[\text{Co}(\text{HL})_3]^{2+}$, хлорид- и гидроксид- анионы, молекулы сульфосалициловой кислоты и воды, объединенные между собой водородными связями. В комплексном катионе центральный ион кобальта находится в октаэдрическом окружении из трех молекул бидентатного бензгидразида, хромофор CoN_3O_3 . Фенильные циклы участвуют в π - π -стэкинг-взаимодействии с формированием centrosymmetric димеров. Внешнесферные молекулы сульфосалициловой кислоты представляют собой димер, в котором все атомы двух молекул H_3Ssal находятся попарно в заслоненном состоянии, что весьма редко встречается при π - π -стэкинг-взаимодействиях.

Биологическая активность бензгидразидных комплексов d-металлов

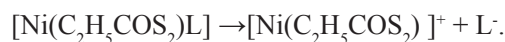
Некоторые комплексы переходных металлов с гидразидами проявляют эффект ингибирования роста бактерий и грибов [2]. Комплексы хлоридов и нитратов цинка и кадмия с бензгидразидом проявляют бактерицидные свойства по отно-

шению к микроорганизмам *Pseudomonas aerug.*, *Streptococcus pn.*, *Bacil. Subtilis*, а к *Acinetobacter bauman*, *Sarcina flava*, *Proteus m.* проявляют только бактериостатическое, т.е. временно угнетающее действие [22].

Было показано [32], что комплексы $MHg(HL)_2(SCN)_4$ ($M = Cu, Zn, Co, Ni$) оказывают действие на бактерии *E. Coli* и *K. Pneumoniae*, а комплексы Cu и Co также полностью ингибируют грибы *Aspergillus flavus* и *Penicillium sp.* Комплекс $HgLCI$ более эффективно препятствует росту этих же грибов по сравнению со свободным лигандом [9]. Активность $Ni[Ag(SCN)_2]_2HL$ по отношению к *E. Coli* и *B. subtilis*, напротив, несколько снижена по сравнению с исходными компонентами, что авторы [33] объясняют прочным связыванием компонентов в полимерном комплексе.

Комплексы кобальта с бензгидразидом [24] проявляют противогрибковую активность по отношению к *Alternaria tenuissima*, *A. alternata*, *A. triticina*, *A. brassicae*, *A. sesami*, *Curvularia lunata*, *Pseudocercospora sp.*, *Colletotrichum capsici*, *Fusarium oxysporum udam*, *F. oxysporum lini* и *Helminthosporium sativum* большую по сравнению и с исходным лигандом, и с исходными солями кобальта. Противогрибковая активность зависит от природы аниона и уменьшается в ряду $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$.

Комплекс $[Ni(C_2H_5COS_2)L]$ показал активность против бактерий *B. cereus* (G^+). Возможно, это обусловлено комбинированным эффектом токсичности металла и дитиокарбонат-аниона, который взаимодействует со следами металлов, присутствующих в бактериях. Авторы [13] полагают, что нейтральный смешаннолигандный комплекс проникает через стенки клеток и диссоциирует:



Установлено [2], что комплексы платины с бензгидразидом имеют цитотоксический эффект по отношению к лейкемии Френда, соизмеримый с действием цисплатина. Они также проявляют активность против дрожжевых грибов, большую по сравнению с исходным бензгидразидом [38].

Комплексы $Cu(HL)_2(NO_3)_2$ и $[Cu(BH)(bipy)](ClO_4)_2(H_2O)_2$ проявляют антибактериальную активность против *Escherichia coli*, а также супероксиддисмутазную активность, т.е. способны удалять супероксидный ион O_2^- путем диспропорционирования его на молекулярный кислород и пероксид водорода [18, 7]. Их супероксиддисмутазная активность близка к таковой у наиболее активных модельных соединений, но несколько меньше, чем у природного фермента [18]. Значительную каталитическую активность по отношению к дисмутации супероксид-анионов проявляет комплекс $[Ni(HL)_3](H_2O)(NO_3)(ClO_4)$ [7].

Комплекс $[Ru^{II}Cl_2(PPh_3)_2(HL)]$ может быть эффективным катализатором окисления спиртов в альдегиды [30].

Таким образом, гидразид бензойной кислоты представляет большой интерес для координационной химии. Он образует разнообразные комплексы с d-металлами. Во всех структурно исследованных комплексах он бидентатен и образует пятичленные циклы с участием кислорода и азота. Ряд координационных соединений d-металлов с бензгидразидом способны проявлять биологическую активность, превышающую активность свободного лиганда.

ЛИТЕРАТУРА

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. [http://dx.doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)80015-4](http://dx.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. <http://dx.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. <http://dx.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. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80189-x](http://dx.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. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80112-0](http://dx.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. <http://dx.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. <http://dx.doi.org/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. <http://dx.doi.org/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. <http://dx.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, No 10. – P. 1198-1206. <http://dx.doi.org/10.1248/cpb.12.1198>.
12. *Гогоршвили 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. <http://dx.doi.org/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. <http://dx.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. <http://dx.doi.org/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. <http://dx.doi.org/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- $\kappa^2\text{O}_2\text{N}'$) bis(nitrato- κO)copper(II) // Acta Cryst. Sec. E. Structure Reports Online. – 2009. – Vol. 65, N 8. – P. m1014. <http://dx.doi.org/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. <http://dx.doi.org/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. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50095a028>.

20. Гогоршвили 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. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80021-0](http://dx.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 гідразидом 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. <http://dx.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. <http://dx.doi.org/10.1080/00945719608004258>.
25. Миминошвили Э.Б. Гидразидокомплексы металлов // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50. – С. 174-181. <http://dx.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. <http://dx.doi.org/10.1081/SIM-120017781>.
27. Анцышкіна А.С., Кокишарова Т.В., Сергиенко В.С., Мандзий Т.В., Садигов 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. <http://dx.doi.org/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. <http://dx.doi.org/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 $[V(dipic)(NH_2NHCOPh)(H_2O)_2][VO(dipic)(NHNCOPh)] \cdot 2H_2O$, $[VO(dipic)(NHNHCO_2Me)]$, $[VO(dipic)(NH_2NHCO_2Me)]$, $[VO(dipic)(NHNHCSPh)]$ and $[VO(ONO')(NHNHCOPh)] \cdot 2H_2O$ // Z. Naturforsch. – 1994. – Vol. 49b, N 2. – P. 176-185. <http://dx.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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86133-1](http://dx.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. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem. – 1985. – Vol. 15, N 6. – P. 821-837. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem. – 1990. – Vol. 20, N 10. – P. 1301-1316. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem. – 1992. – Vol. 22, N 1. – P. 65-81. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem. – 1994. – Vol. 24, N 4. – P. 589-611. <http://dx.doi.org/10.1080/00945719408000136>.

36. Анцышкіна А.С., Кокшарова Т.В., Садигов Г.Г., Сергієнко В.С., Мандзій Т.В. Синтез, кристалічна і молекулярна структура гідрата малонатобензгідрозиддиаквокальцата(II) // Журн. неорган. хімії. – 2016. – Т. 61, № 4. – С. 455-462. <http://dx.doi.10.1134/S0036023616040045>.
37. Анцышкіна А.С., Кокшарова Т.В., Сергієнко В.С., Мандзій Т.В., Садигов Г.Г. Синтез, кристалічна і молекулярна структура координаційного сполуку $[\text{Co}(\text{L})_3](\text{OH})\text{ClH}_3\text{Ssal}\cdot\text{H}_2\text{O}$, де L – бензгідрозид, H_3Ssal – 5-сульфосалицилова кислота // Журн. неорган. хімії. – 2014. – Т. 59, № 12. – С. 1665–1670. <http://dx.doi.10.1134/S0036023614120031>
38. 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.

Стаття надійшла до редакції 05.01.2017

Т. В. Кокшарова, Т. В. Мандзій, Т. С. Скакун, Ю. А. Анісімов
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; tanya.koksharova@gmail.com

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З БЕНЗГІДРОЗИДОМ

Огляд. Дана характеристика бензгідрозиду як ліганду в координаційних сполуках. Вказані потенційні області застосування бензгідрозиду та його комплексів. Наведено загальну характеристику його здатності до комплексоутворення: донорні центри, таутомерні форми, теоретично можливі способи координації до металу.

Розглянуто склад і будову бензгідрозидних комплексів d-металів з різними аніонами. Для різних комплексоутворювачів охарактеризовані комплекси галогенідів, сульфатів, нітратів, тіоціанатів, перхлоратів, нітритів, ацетатів. Наведені приклади комплексів з кетонною та фенольною формами бензгідрозиду. Розглянуто комплекси з сольватними молекулами води та метанолу. Для деяких сполук наведені загальні характеристики структур за даними РСА.

Зазначено на особливості взаємодії з бензгідрозидом солей міді(II) з різними аніонами. Наведено дані по комплексах ванадію, що включає бензгідрозид з різними ступенями депротонування. Показано зміну способу зв'язування бензгідрозиду зі ртуттю залежно від аніону. Наведені приклади біметалевих та змішаноолігандних комплексів.

Описано структуру комплексів $[\text{Co}(\text{HL})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_2Mal – малонова кислота) і $[\text{Co}(\text{HL})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_3Ssal – 5-сульфосалицилова кислота).

Розглянуто аспекти біологічної активності деяких комплексів: бактеріцидна, фунгіцидна, цитотоксична.

Ключові слова: координаційні сполуки, перехідні метали, бензгідрозид.

T. V. Koksharova, T. V. Mandzii, T. S. Skakun, Yu. A. Anisimov
I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; tanya.koksharova@gmail.com

TRANSITION METALS COORDINATION COMPOUNDS WITH BENZOHYDRAZIDE

Review. Benzohydrazid as a ligand in coordination compounds has been characterized. Benzohydrazid and its complexes potential applications have been shown. A general description

of its ability to complex (a donor centers, tautomeric forms, theoretically possible ways to coordinate to the metal) has been done.

The composition and structure of d-metals benzohydrazid complexes with different anions have been discussed. Halide, sulfate, nitrate, thiocyanate, perchlorate, nitrite, acetate complexes have been characterized for various central ions. Examples of complexes with benzohydrazid ketone and enol forms have been given. Complexes with solvate molecules of water and methanol have been considered. The general characteristics of the structures according to X-ray structural analysis are presented for some compounds.

The peculiarities of benzohydrazid interaction with copper (II) salts with various anions have been denoted. The data on the vanadium complexes including benzohydrazid different degree of deprotonation are presented. The change of the way of benzohydrazid binding with mercury depending on the anion has been shown. Examples of bimetallic and mixed-ligand complexes have been given.

The structure of the complexes $[\text{Co}(\text{HL})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (H_2Mal – malonic acid), and $[\text{Co}(\text{HL})_3](\text{OH})\text{Cl}(\text{H}_3\text{Ssal})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H_3Ssal – 5-sulfosalicylic acid) is described.

The aspects of the biological activity of some complexes (bactericidal, fungicidal, cytotoxic) have been considered.

Keywords: coordination compounds, transition metals, benzohydrazid

REFERENCES

1. Boldachevski A.V., Huchuly A., Fazylov S.D., Muldachmetov Z.M. *The study of the reaction of synthesis of benzoic acid hydrazide under microwave activation*. News of NAS RK. Ser. Chem., 2010, vol. 6 (384), pp. 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, no 3, pp. 221-233. [http://dx.doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)80015-4](http://dx.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, no 4, pp. 801-817. <http://dx.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, no 3, pp. 486-496. <http://dx.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, no 11, pp. 1608-1609. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80189-x](http://dx.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, no 3, pp. 551-556. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80112-0](http://dx.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, no 2, pp. 179-187. <http://dx.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, no 1-2, pp. 90-97. <http://dx.doi.org/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. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1987, vol. 17, no 1, pp. 57-78. <http://dx.doi.org/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, no 8, pp. 999-1013. <http://dx.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, no 10, pp. 1198-1206. <http://dx.doi.org/10.1248/cpb.12.1198>.

12. Gogorishvili P.V., Haritonov Ju.Ja., Karkarashvili M.V., Machhoshvili R.I. *Kompleksnye soedinenija metallov s benzoilgidrazinom*. Zhurn. neorgan. himii., 1969, vol. 14, no 10, pp. 2891-2893.
13. Zidan A.S.A. *Synthesis and Investigation of Mixed-Ligand Transition Metal Complexes of Alkyl Dithiocarbonate and Benzoylhydrazone Derivatives*. Synth. and React. Inorg. and Metal-org. Chem., 2004, vol. 34, no. 4, pp. 743–762. <http://dx.doi.org/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, pp. 2631-2639. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710002631>.
15. Aggarwal J.S., Darbari N.L., Jnanendra N.R. *CCLIV. Phthalazines. Part I*. J. Chem. Soc., 1929, pp. 1941-1945. <http://dx.doi.org/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, no 1, pp. 17–22. <http://dx.doi.org/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-κ²O,N') bis(nitrato-κO)copper(II)*. Acta Cryst. Sec. E. Structure Reports Online., 2009, vol. 65, no 8, p. m1014. <http://dx.doi.org/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, no. 19, pp. 3483–3497. <http://dx.doi.org/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, no 1, pp. 138-146. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50095a028>.
20. Gogorishvili P.V., Karkarashvili M.V., Kalandarishvili D.Z. *Benzoilgidrazinovyje kompleksnye soedinenija galogenidov perehodnyh metallov*. Zhurn. neorgan. himii., 1969, vol. 14, no 6, pp. 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, no 1, pp. 189-201. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80021-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(71)80021-0).
22. Roman L.Yu., Chundak S.Yu. *Synthesis, structure, properties and biological activity coordination compounds of Zn(II) and Cd(II) with hydrazide of benzen acid*. Sci. Bull. Uzhgorod Univ. Ser. Chem., 2014, no 1 (31), pp. 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, no 2, pp. 289-302. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1996, vol. 26, no 2, pp. 191-209. <http://dx.doi.org/10.1080/00945719608004258>.
25. Mimososhvili È.B. *Metal hydrazide complexes*. J. Struct. Chem., 2009, vol. 50, no S1, pp. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1007/s10947-009-0205-x>.
26. Odonola 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[C₆H₅CONHNH]₃Cl₂·3CH₃OH*. Synth. React. Inorg Metal-Org. Chem., 2003, vol. 33, no 2, pp. 205-221. <http://dx.doi.org/10.1081/SIM-120017781>.
27. Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sergienko V.S., Mandzii T.V., Sadikov G.G. *Synthesis, IR-Spectroscopic Study and Crystal Structure of Tris(benzohydrazide)nickel(II) Dichloride Dihydrate [Ni(L)₃]Cl₂·2H₂O*. Russ. J. Inorg. Chem., 2016, vol. 61, no 1, pp. 33–37. <http://dx.doi.org/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. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1988, vol. 18, no 9, pp. 881-901. <http://dx.doi.org/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)(NH₂NHCOPh)(H₂O)₂][VO(dipic)(NHNCOPh)]·2H₂O, [VO(dipic)(NHNCO₂Me)], [VO(dipic)(NH₂NHCO₂Me)], [VO(dipic)(NHNHCSPH)] und [VO(ONO')(NHNCOPh)]·2H₂O. 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)(NHNCO₂Me)], [VO(dipic)(NH₂NHCO₂Me)], [VO(dipic)(NHNHCSPH)] and [VO(ONO')(NHNCOPh)]·2H₂O*. Z. Naturforsch., 1994, vol. 49b, no 2, pp. 176-185. <http://dx.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, no 18, pp. 2137-2143. [http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)86133-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387(00)86133-1).
31. Haritonov Ju.Ja., Machhoshvili R.I. *Kompleksnye soedinenija platiny(II) s benzoilgidrazinom*. Zhurn. neorgan. himii., 1971, vol. 16, no 7, pp. 1139-1140. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1985, vol. 15, no 6, pp. 821-837. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1990, vol. 20, no 10, pp. 1301-1316. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1992, vol. 22, no 1, pp. 65-81. <http://dx.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. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1994, vol. 24, no 4, pp. 589-611. <http://dx.doi.org/10.1080/00945719408000136>.
36. Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sadikov G.G., Sergienko V.S., Mandzii T.V. *Malonatobenzhydrazidediaquacobalt(II) hydrate: Synthesis, crystal and molecular structures*. Russ. J. Inorg. Chem., 2016, vol. 61, no 4, pp. 434-441. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023616040045>.
37. Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sergienko V.S., Mandzii T.V., Sadikov G.G. *Synthesis, crystal and molecular structure of [Co(L)](OH)Cl · H₂SSal) · H₂O, where L is benzhydrazide and H₂SSal is 5-sulfosalicylic acid*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 12, pp. 1417-1423. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614120031>.
38. Tabakova S., Dodoiff N. *Effect of Platinum(II) Complexes of Benzoic and 3-Methoxybenzoic Acid Hydrazides on Saccharomyces cerevisiae*. Z. Naturforsch., 1995, vol. 50c, pp. 732-734.