

УДК 546.289.131+654.49

И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

НОВЫЙ ЭТАП В РАЗВИТИИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АРОИЛ-(ПИРИДИНОИЛ)ГИДРАЗОНОВ ЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗ-(1-НАФТ)АЛЬДЕГИДОВ

В обзоре приведена информация о способах координации бензоил-(2-гидроксибензоил-, пиридиноил)гидразонов бенз-(2-гидроксибенз)альдегидов в комплексах с d-металлами. Обобщены результаты, проведенных авторами систематических исследований взаимодействия гидразонов замещённых бенз-(1-нафт)альдегидов с кислотами Льюиса – GeCl_4 , SnCl_4 в метаноле и ацетонитриле. Впервые синтезировано ~45 координационных соединений германия и олова (15 структур охарактеризовано методом РСА). Установлено влияние строения гидразидного (2-, 3-, 4-R-бензоил-(R = H, OH, NO_2 , Cl, NH_2), α -, β -, γ -пиридиноил) и альдегидного (бенз-, 4-диметиламинобенз-, 2-гидроксибенз-, 2-гидрокси-1-нафт-) фрагментов молекулы гидразона, металла-комплексобразователя (Ge(IV) и Sn(IV)), природы растворителя (CH_3OH , CH_3CN) на состав, строение комплексов и форму координированного лиганда в них. Показана перспектива применения комплексов в качестве противовоспалительных и антимикробных препаратов.

Ключевые слова: кислота Льюиса (GeCl_4 , SnCl_4), германий(IV), олово(IV), гидразоны, координационные соединения.

Процессы комплексообразования гидразонов с ионами металлов различного электронного строения привлекают постоянно растущее внимание исследователей, работающих в области координационной химии. Объясняется это тем, что молекулы гидразонов наряду с азотистым атомом азота содержат дополнительно другие функциональные группы. Поэтому в реакциях комплексообразования они проявляют себя как хелатирующие лиганды, способные в зависимости от условий менять как таутомерную форму, так и центры координации [1–4]. Наиболее ярко это продемонстрировано на примере d-металлов, в частности, были получены различные комплексы кобальта(II) и никеля(II) с бензоилгидразоном бензойного альдегида (рис. 1) [5, 6].

Характерно, что при наличии трёх и более донорных центров в молекуле гидразона и соответствующем их расположении появляется возможность образования полихелатных комплексов, отличающихся разнообразием альтернативных вариантов связывания комплексобразователя и лиганда. Так, при введении OH-группы в альдегидный фрагмент молекулы, растёт разнообразие способов связывания металл – лиганд (рис. 2) в зависимости от электронного строения комплексобразователя и условий синтеза [3, 7–17]. При этом было обнаружено, что введение аналогичной группы в гидразидный фрагмент молекулы приводит к конкуренции за связывание с комплексобразователем. Так, с ионами меди связывается кислород гидразидного [18], а в комплексах цинка – альдегидного фрагмента [19, 20] (рис. 2).

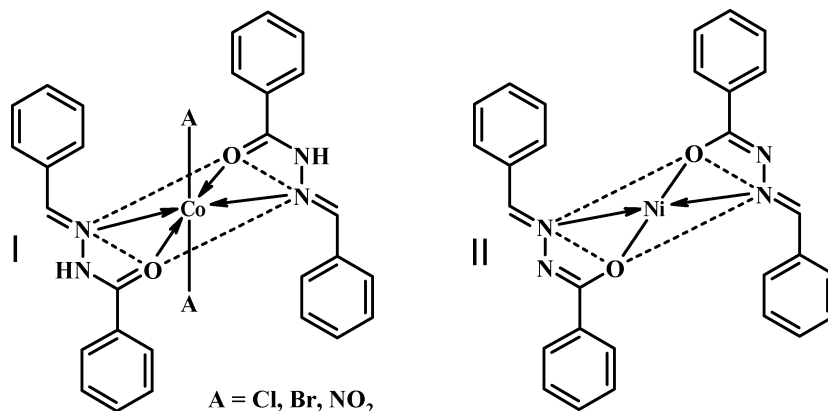


Рис 1. Схемы строения комплексов с имидной (I) и имидольной (II) формой лиганда

Пиридиноилгидразоны по сравнению с бензоил- содержат гетероциклические атомы азота, поэтому, помимо приведенных, для них характерны ещё и другие варианты связывания (рис. 2) [21–26]. Получено большое число самых разнообразных по строению, в том числе моно- и гетероядерных координационных соединений, которые нашли применение в качестве аналитических форм, красителей, катализаторов всевозможных технологических процессов, фармпрепаратов [8, 27–33]. Однако, несмотря на то, что комплексообразование различных гидразонов и свойства их комплексов являются предметом постоянных исследований многих лабораторий в различных странах мира, подавляющее большинство работ относится к d-металлам.

Актуальность такого исследования для p-элементов обусловлена необходимостью развития стереохимических представлений в области их координационной химии с полифункциональными лигандами типа бензоил-(пиридиноил)гидразонов ароматических альдегидов, которые, в соответствии с описанными выше свойствами, являются для этого удобными модельными системами. Более того, их молекулы содержат ароматические и гетероароматические фрагменты с сопряженными кратными связями, что позволяет прогнозировать их антиоксидантную активность и эффективность в качестве ловушек радикалов [8, 32].

На кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И. И. Мечникова в течение последних десяти лет проводится систематическое исследование в области координационной химии ароил-(пиридиноил)гидразонов и биологически активных p-элементов германия и олова [34–61]. Выбор последних обусловлен возможностью генерации новых потенциальных лекарственных средств, характеризующихся синергизмом действия лиганда и комплексообразователя [37, 43, 46, 53, 62–69]. К началу наших исследований информация о комплексообразовании германия(IV) с указанными лигандами практически отсутствовала, а для олова(IV) имелись данные только о комплексах органоолова [68, 70] и соединений, полученных в апротонных средах (схема 1) [71–73].

Поэтому нами была сформулирована цель исследования: изучить реакции комплексообразования тетрахлоридов германия и олова с рассматриваемыми гидразонами в органических растворителях (метанол, ацетонитрил), сравнить их комплексообразующую способность, определить способы координации ли-

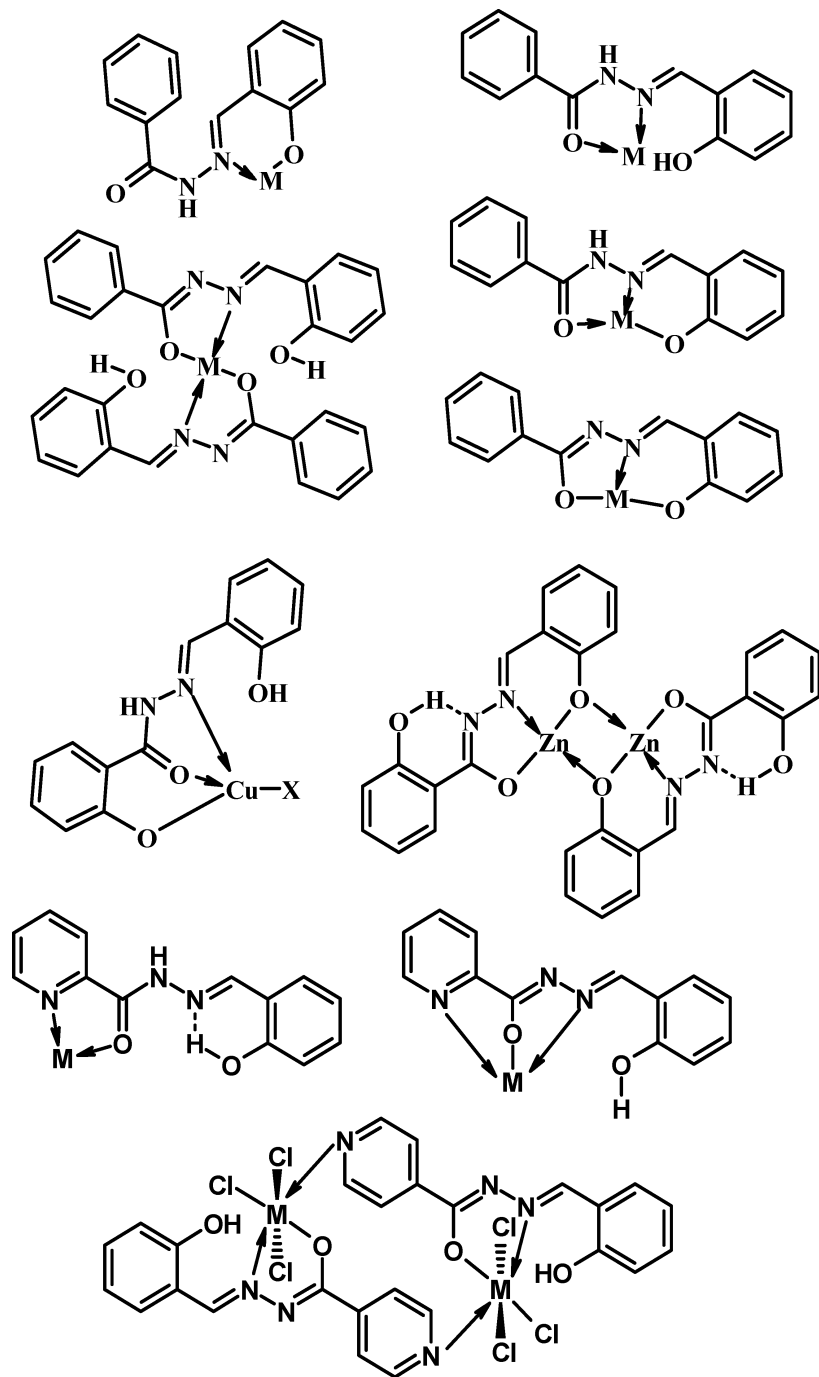


Рис. 2. Варианты связывания R-бензоил-(пиридиноил) гидразонов 2-гидроксibenзальдегида (R=H, OH) с ионами металлов

гандов, пространственное строение образующихся комплексов, а также влияние органического растворителя на состав и свойства продуктов.

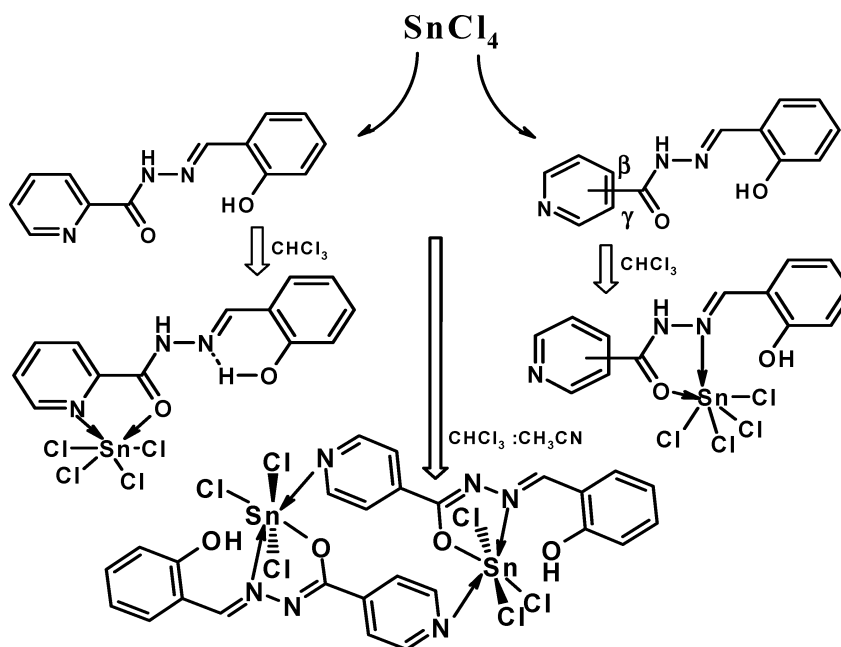


Схема 1

Предварительно реакцией конденсации по стандартным методикам [74] были получены и идентифицированы, частично в соответствии с литературными данными, исходные гидразоны [5, 6, 10, 13, 16, 21]. Следует отметить, что тетрахлориды германия и олова являются близкими по природе, физико-химическим свойствам кислотами Льюиса [75–77]. Они представляют собой тяжёлые дымящие на воздухе жидкости, склонные к гидролизу. Однако, в отличие от GeCl_4 , гидролиз SnCl_4 протекает не полностью. Часть его, по мере накопления в растворе соляной кислоты, вступает с ней во взаимодействие с образованием гексахлорооловянной кислоты [75–77]. Различия наблюдаются и в случае сольволиза этих тетрахлоридов: с германием образуются продукты замещения (алкокси), а с оловом – аддукты [78] (схема 2).

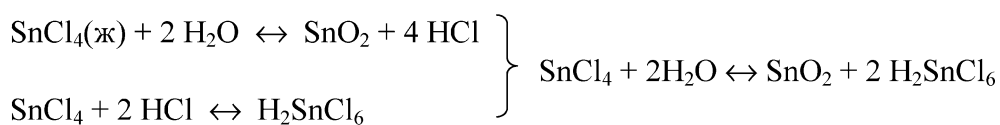
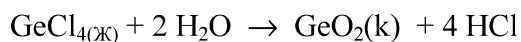


Схема 2

При исследовании взаимодействия GeCl_4 с различными 2-R-бензоил(R-HBb, R = H, OH, Cl, NO_2)гидразами бензальдегида в метаноле было установлено, что комплексы не образуются, а в случае NH_2 -HBb и α -, β -, γ -пиридиноилгидразонов (HPb, HNb, HИb) выделяются соответствующие гидрохлориды гидразонов [40, 41]. Введение донорного заместителя (*para*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ – R- HBdb) в альдегидный фрагмент молекул R-HBb также не способствовало образованию комплексов Ge(IV) в метаноле.

Из ацетонитрила удалось получить только ряд оловянных комплексов с R-HBdb (R = H, OH) одинакового эквимоларного состава с координационным узлом SnCl_4ON , в которых лиганд связывается с комплексообразователем бидентатно через азотинный атом азота и кислород оксиазинной группы [59].

Исходя из теоретических предположений о том, что комплексообразованию должно способствовать увеличение дентатности лигандов [2], нами были выбраны в качестве лигандов те же замещенные бензоилгидразоны, но уже не бензальдегида, а 2-гидроксибензальдегида (R- H_2Bs , R = 2-; 3-; 4-Cl-, 2-; 3-; 4- NO_2 -, 2-; 3-; 4-OH), которые способны замыкать одновременно несколько металлоциклов.

Оказалось, что независимо от заместителя и его положения в гидразидном фрагменте молекулы гидразонов с GeCl_4 образуются устойчивые бисхелаты одинакового состава Ge : L = 1:2, неэлектролиты в растворе ДМФА [79], которые характеризуются высокой термической устойчивостью: $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]$, R= 2- Cl(I), 3- Cl(II), 4- Cl(III); 2- NO_2 (IV), 3- NO_2 (V), 4- NO_2 (VI); 2- OH(VII), 3- OH(VIII), 4- OH(IX) [34–36, 80]. Следует отметить, что в ряду хлор- и нитропроизводных вначале происходит плавление (при температурах 200(I), 240(II), 370(III)(↓)°C и 300(IV), 310(V), 420(VI)(↓)°C соответственно), а комплексы гидроксопроизводных плавятся с разложением: 380(VII), 360(VIII), 380(IX) (↓↑)°C.

В масс – спектрах всех комплексов присутствуют группы пиков молекулярных ионов, масса которых соответствует комплексным частицам $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]^+$. При их фрагментации образуются осколочные ионы по схеме 3:

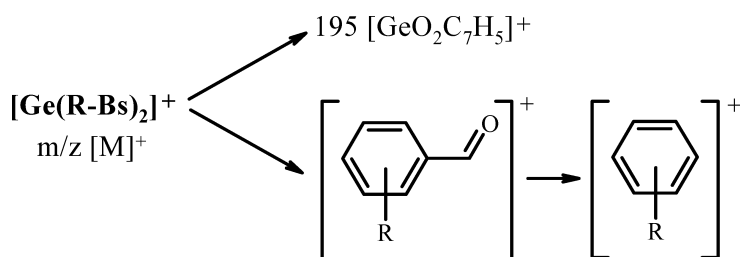


Схема 3

Полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$, присутствующие в ИК спектрах гидразонов в области $3220\text{--}3170\text{ см}^{-1}$ и $1680\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, в спектрах комплексов отсутствуют. Что касается $\nu(\text{OH})$ ($3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ в гидразах), то она сохраняется только в спектрах комплексов (VII-IX) при $3390\text{--}3380\text{ см}^{-1}$. Также происходит смещение полосы $\nu(\text{Ph} - \text{O})$ в высокочастотную область на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ ($1290\text{--}1295\text{ см}^{-1}$ в гидразах) и появляются полосы средней интенсивности, отнесенные к валентным колебаниям связей $\nu(\text{Ge}-\text{O}) = 665\text{--}675\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Ge}\leftarrow\text{N}) = 620\text{--}625\text{ см}^{-1}$ [81].

Из данных ИК спектров трудно было сделать вывод о способе координации 2-ОН-, 3-ОН-, 4-ОН- H_2Bs , для этой цели были привлечены данные спектров ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C (табл. 1, 2).

Таблица 1
Данные спектров ЯМР 1H гидразонов R- H_2Bs (R= 2- NO_2 , 2- OH , 2- NH_2)

Соединение	$\delta(OH)$, м. д., с	$\delta(NH)$, м. д., с	δ ($CH=N$), м. д., с	$H_{аром}$, м.д.	Другие сигналы
2- NO_2 - H_2Bs	12,247	10,954	8,510	8,181 (1H), 7,827–7,584 (3H), 7,323 (1H), 6,936 (2H), 6,748(1H)	
2- OH - H_2Bs	12,034	11,772	8,686	7,881 (1H), 7,557 (1H), 7,460 (1H), 7,322 (1H), 7,006–6,910 (4H)	11,191, 1H, OH
2- NH_2 - H_2Bs	11,889	11,505	8,584	7,593 (1H), 7,484 (1H), 7,299 (1H), 7,226 (1H), 6,900 (2H), 6,767 (1H), 6,593 (1H)	6,512, 2H, NH_2

Сигналы протонов альдегидной гидроксогруппы и амидной в спектрах ЯМР 1H комплексов $[Ge(R-Bs)_2]$ (R= 2- NO_2 (IV), 2- OH (VII)) исчезают, а сигнал азометинового протона сдвигается в слабое поле до 9.365 м. д (IV) и 9.622 м. д. (VII) по сравнению с исходными гидразонами (табл. 1). Обнаруженный сигнал в спектрах 2- OH - H_2Bs (11,191 м. д.) и соответствующего комплекса (11,127 м. д. – VII) по сравнению с другими соединениями был отнесен к сигналу OH-группы гидразидного фрагмента.

Отсутствие координации с этой группой дополнительно было доказано сравнением спектров ЯМР ^{13}C гидроксо- и нитропроизводных. Обнаружено, что сигналы углеродов групп, участвующих в координации с германием смещаются в слабое поле (табл. 2). При этом сигналы групп гидразидного фрагмента C- NO_2 и C-OH лигандов (147,20 м. д. и 158,918 м. д. соответственно) практически не претерпевают изменений при комплексообразовании и проявляются в спектрах комплексов в области 158,853 м. д. и 148,84 м. д.

Таблица 2
Величины химических сдвигов (δ , м. д.) в спектрах ЯМР ^{13}C

Соединение	HC=N	-C=O / =C-O	(C_{Ar} -OH)	(C_{Ar} -R)
2- OH - H_2Bs	148,979	164,448	157,443	158,918
$[Ge(2-OH-Bs)_2]$	160,380	166,170	161,465	158,853
2- NO_2 - H_2Bs	148,326	161,668	156,505	147,20
$[Ge(2-NO_2-Bs)_2]$	161,755	163,969	161,160	148,84

Аналогия в характере ИК спектров комплексов I–IX и 1H , ^{13}C ЯМР спектров IV, VII позволили сделать вывод, что в комплексах I–IX происходит тридентатно-циклическая координация имицольной формы лиганда с замыканием двух сопряженных циклов (рис. 3). Следует отметить, что отсутствие координации с кислородом гидразидной гидроксогруппы подтверждается и полуэмпирическим квантово-химическим расчетом методом PM 3 эффективных зарядов на предполагаемых центрах координации (рис. 4):

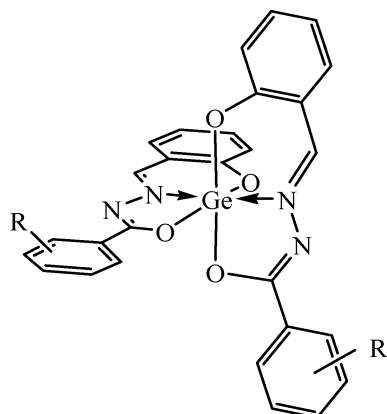


Рис. 3. Схема строения комплексов германия (IV) с R-бензоилгидразонами

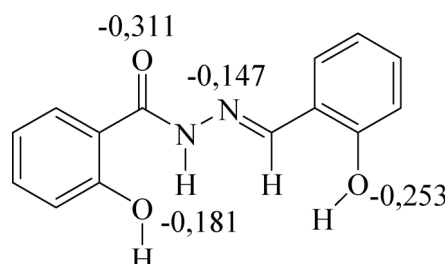


Рис. 4. Расчёт эффективных зарядов в молекуле 2-ОН-Н₂Вs

Дальнейшее исследование было проведено на примере взаимодействия GeCl_4 с аминзамещёнными бензоилгидразонами 2-гидроксibenзальдегида ($\text{R-H}_2\text{Bs}$, $\text{R} = 2-,3-,4-\text{NH}_2$) в метаноле [51, 80]. Полученные продукты **X–XII** в отличие от вышеописанных соединений **I–IX** содержали хлор. Их электропроводность в ДМФА соответствовала трёхионным электролитам ($\lambda = 160\text{--}170 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$) [79].

Масс-спектры **X–XII** содержали пики иона хлороводорода с m/z 36 и комплексных ионов с m/z 580 $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]^+$ ($\text{R} = 2-,3-,4-\text{NH}_2$). Начало разложения комплексов происходило в интервале температур $160\text{--}215^\circ\text{C}$ и сопровождалось эндо-эффектом удаления двух молей HCl . Затем комплексы были стабильны вплоть до $t \sim 360^\circ\text{C}$. Последующая деструкция и высокотемпературное выгорание органической части молекулы сопровождалось рядом эндо- и экзоэффектов при $t_{\text{max}} \sim 360\text{--}370$ (\uparrow), $400\text{--}415$ (\downarrow) и $600\text{--}630$ (\uparrow) с образованием GeO_2 .

Сравнительный анализ ИК спектров 2-,3-,4- $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ и соответствующих комплексов показал, что в области $3410\text{--}3390$ ($\nu(\text{OH})$), $3360\text{--}3320$ ($\nu(\text{Ar-NH}_2)$) и $3230\text{--}3170 \text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{NH})$) у последних была обнаружена только полоса валентных колебаний $\nu(\text{Ar-NH}_2)$ при $3340\text{--}3320 \text{ см}^{-1}$. При этом в интервале частот области $1660\text{--}1595 \text{ см}^{-1}$ исчезла полоса $\nu(\text{C=O}) = 1660\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$, сохранилась $\sigma(\text{Ar-NH}_2) = 1620 \text{ см}^{-1}$ и появилась новая — скелетных колебаний фрагмента $>\text{C=N-N=C}<$ при $1605\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$. Наряду с этим произошло смещение в высокочастотную область $\nu(\text{Ph-O})$ в спектрах комплексов на 20 см^{-1} (1290 см^{-1} в гидразонах) и появление новой полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O}) = 680 \text{ см}^{-1}$. Указанные изменения свидетельствуют о том, что лиганды в комплексах координируются в дважды депротонированной форме с образованием связей германия с кислородами оксиазинной и депротонированной гидроксигруппы. Это нашло подтверждение в данных, полученных методом ^1H ЯМР спектроскопии. Так, в спектре комплекса (**X**) отсутствуют сигналы протонов групп OH- , NH- и происходит смещение в слабое поле сигнала протона ($-\text{CH=N-}$)-групп, наблюдающихся в спектре гидразона 2- $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ (табл. 1). Особенно интересен факт смещения сигнала протонов группы Ar-NH_2 (в спектре 2- $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ при 6,512 м. д., а в спектре комплекса при 5,05 м. д.), вызванный обменным взаимодействием NH_3^+ с H_2O растворителя.

Из совокупности приведенных данных следовало, что валентное насыщение Ge(IV) произошло за счёт тридентатной координации двух молекул лигандов: $[\text{Ge}(\text{R}-\text{Bs}\cdot\text{HCl})_2]$, $\text{R} = 2\text{-NH}_2(\text{X})$, $3\text{-NH}_2(\text{XI})$, $4\text{-NH}_2(\text{XII})$. Таким образом, наличие ионов хлора в составе комплексов можно было объяснить только протонированием amino-группы гидразидного фрагмента хлороводородом, который присутствовал в реакционной среде вследствие сольволиза GeCl_4 по схеме 2 (стр. 8).

Удалить хлороводород и получить комплексы, содержащие лиганды не в солевой форме, удалось взаимодействием исходных (X–XII) с метанолом или этанолом. Кристалл $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]\cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, полученный таким образом на основе комплекса (X) был подвергнут PCA (рис. 5, 6) [48, 80]. В его октаэдрическом координационном полиэдре $\{\text{GeO}_4\text{N}_2\}$ длина связи Ge-O(1)-окси (1,868 Å) на 0,032 Å короче, чем Ge-O(2)-оксиазин (1,900 Å). Связи в оксиазиновом фрагменте O(2)-C(8)-N(2) выровнены по длине из-за вовлечения кислорода O(2) в координацию, а связь C(8)-N(2), равная 1,332 Å, длиннее азометиновой N(1)-C(1) (1,249 Å) (рис. 5).

Образующаяся внутримолекулярная водородная связь N(3)-H(3B)...N(2) (расстояние H(3B)...N(2) 2,03 Å) и угол N(3)-H(3B)-N(2) 131° определяет ориентацию лигандов во внутренней сфере и объединяет фрагменты их молекул с пятичленной системой, которая «перегнута» по связи N(2)-C(8) на 14,9°.

В структуре молекулы $\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2$ объединяются в слои за счет межмолекулярной водородной связи окси-группы O(1) одной молекулы с водородом amino-группы H(3A)-N(3) другой (расстояние H(3A)...O(1) равно 2,24 Å, угол O(1)-H(3A)-N(3) 160(3)°). В каждом слое образуются достаточно объемные четырехугольные полости, в которых располагаются разупорядоченные сольватные молекулы спирта без специфических контактов с молекулами $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$ (рис. 6).

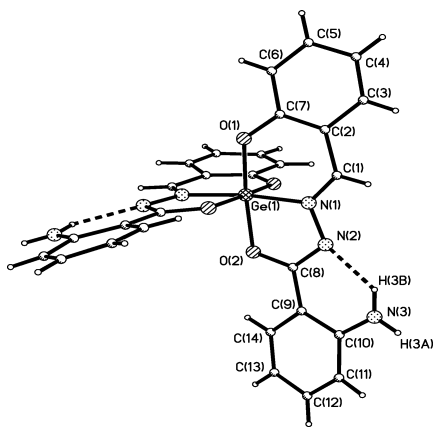


Рис. 5. Строение комплексной молекулы $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$

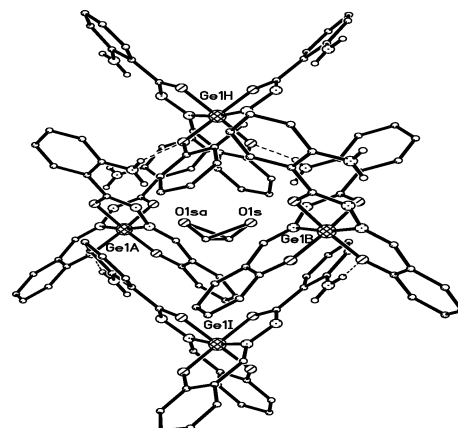


Рис. 6. Строение слоёв молекул $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]\cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Следует отметить, что ПМР спектры $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{HCl})_2](\text{X})$ и $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$ отличаются только в области сигналов протонов группы Ar-NH_2 – в спектре последнего они смещаются в сильное поле по сравнению с гидразоном и участвуют в обменном взаимодействии с протонами ароматического кольца.

Итак, во всех рассмотренных комплексах (I–XII) заместители в гидразидном фрагменте не участвуют в координации с германием и не оказывают влияния на состав комплексов, а также на форму и способ координации лиганда. Только в случае amino-замещенных происходит протонирование amino-группы.

Для сравнения комплексообразующей способности GeCl_4 и SnCl_4 по отношению к рассматриваемым лигандам нами был выбран 2-аминобензоилгидразон 2-гидроксибензальдегида, т. к. структура его комплекса с германием была установлена. В аналогичных условиях при взаимодействии SnCl_4 с указанным гидразоном в метаноле в отличие от германия было получено два продукта: первый представлял собой органическое соединение (рис. 7) ($m/z = 359$ $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3]^+$), второй продукт – это комплекс $[\text{SnCl}_3(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (XIII) (рис. 8), в котором молярное соотношение Sn : L составило 1 : 1, а не 1 : 2, как в случае комплексов германия (X–XII). Структуры этих соединений были доказаны РСА [59].

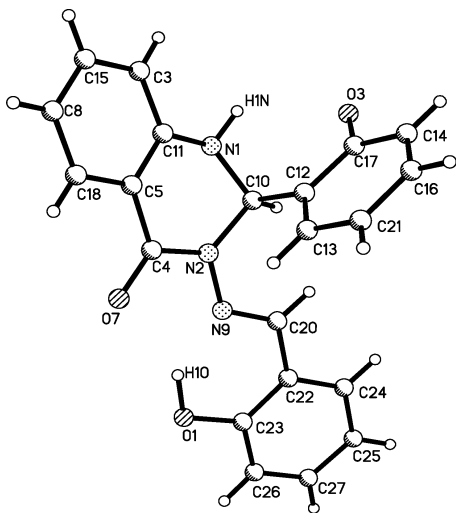


Рис. 7. Строение молекулы валового состава $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$

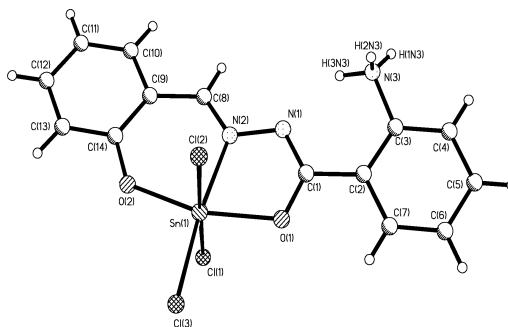


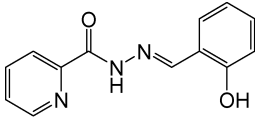
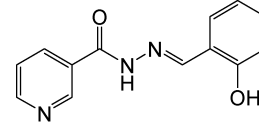
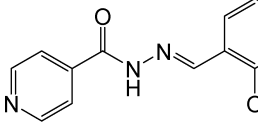
Рис. 8. Длины связей и строение комплексной молекулы $[\text{SnCl}_3(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})]$ в составе (XIII)

Установлено, что в комплексах X, XIII реализуется одинаковая тридентатноциклическая координация енольной формы гидразона, однако дополнительное координационное число комплексообразователя до шести происходит в случае олова (XIII), в отличие от германия (X), за счет трех хлоридных ионов. Длины связей в октаэдрическом полиэдре олова равны: $\text{Sn}-\text{Cl}(1)_{\text{акс}} = 2,427 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{Cl}(2)_{\text{акс}} = 2,439 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{Cl}(3)_{\text{эква}} = 2,352 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{O}(1) = 2,077 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{O}(2) = 2,014 \text{ \AA}$, $\text{Sn}-\text{N}(2) = 2,150 \text{ \AA}$. При этом отрицательный заряд, сосредоточенный на его координационном узле компенсируется положительным протонированной аминогруппы гидразона, не связанной с оловом. Протоны аминогруппы участвуют в образовании водородных связей: одной внутримолекулярной (с иминным атомом азота) и двумя межмолекулярными (с кислородами сольватных молекул метанола). Последние выполняют роль мостиков, что обуславливает слоистую кристаллическую структуру.

Дальнейшее сравнение комплексообразующей способности GeCl_4 и SnCl_4 было осуществлено на примере их взаимодействия с пиридилоилгидразами 2-гидроксибензальдегида (H_2Ls : α – H_2Ps , β – H_2Ns , γ – H_2Is) в метаноле [39, 40, 45, 50, 52, 57, 59]. В табл. 3 приведена информация о составах полученных комплексов **XIV–XXI**, типе их электролитической диссоциации и поведении под действием электронного удара.

Таблица 3

Физико-химическая характеристика комплексов **XIV–XXI**

 H_2Ps	 H_2Ns	 H_2Is
$[\text{GeCl}_2(\text{Ps}\cdot\text{HCl})\cdot\text{CH}_3\text{OH}](\text{XIV})$ $36 [\text{HCl}]^+ 383[\text{GeCl}_2(\text{Ps})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 216,0$	$[\text{GeCl}_2(\text{Ns}\cdot\text{HCl})\cdot\text{CH}_3\text{OH}](\text{XVI})$ $36 [\text{HCl}]^+ 383[\text{GeCl}_2(\text{Ns})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 220,0$	
$[\text{Ge}(\text{Ps}\cdot\text{HCl})_2](\text{XV})$ $36 [\text{HCl}]^+ 552[\text{Ge}(\text{Ps})_2]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 165,0$	$[\text{Ge}(\text{Ns}\cdot\text{HCl})_2](\text{XVII})$ $36 [\text{HCl}]^+ 552[\text{Ge}(\text{Ns})_2]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 158,0$	$[\text{Ge}(\text{Is}\cdot\text{HCl})_2](\text{XVIII})$ $36 [\text{HCl}]^+ 552[\text{Ge}(\text{Is})_2]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 170,0$
$[\text{SnCl}_3(\text{Ps}\cdot\text{H})](\text{XIX})$ $36 [\text{HCl}]^+ 429[\text{SnCl}_2(\text{Ps})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 39,5$	$[\text{SnCl}_3(\text{Ns}\cdot\text{H})](\text{XX})$ $36 [\text{HCl}]^+ 429[\text{SnCl}_2(\text{Ns})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 38,2$	$[\text{SnCl}_3(\text{Is}\cdot\text{H})](\text{XXI})$ $36 [\text{HCl}]^+ 429[\text{SnCl}_2(\text{Is})]^+$ $\lambda_{\text{ДМФА}} = 39,0$

Из таблицы видно, что в зависимости от положения гетероциклического азота с германием образуются комплексы разного состава: 1 : 1 и 1 : 2 для пиколиноил- и никотиноилгидразонов (**XIV–XVII**) и только 1 : 2 для изоникотиноилгидраза (**XVIII**) [80]. В случае олова образуются только комплексы одинакового эквимольного состава – (**XIX–XXI**). При этом оказалось, что в электронных спектрах всех комплексов, по сравнению с гидрозами, наблюдается однотипный bathochromic shift всех полос, в том числе обусловленных переносом заряда внутрелигандных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ азометиновой связи (300–400 нм [82]), что свидетельствует об одинаковом перераспределении электронной плотности в молекулах лигандов при координации.

В масс-спектрах эквимольных комплексов **XIV**, **XVI** и **XIX–XXI**, в отличие от бисхелатов **XV**, **XVII**, **XVIII** отсутствовали молекулярные ионы, но были обнаружены – $36[\text{HCl}]^+$ и металлосодержащих частиц $[\text{MCl}_2(\text{Ls})]^+$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$). Однако, при этом оказалось, что эквимольные комплексы германия и олова резко отличаются по свойствам.

Оловянные **XIX–XXI** – неэлектролиты в растворе ДМФА, устойчивые к сольволизу, хлоридные ионы входят во внутреннюю координационную сферу. В отличие от них для германиевых комплексов **XIV**, **XVI** наблюдался рост электропроводности во времени до значений λ , характерных для четырехионных электролитов [79]. Начальная стадия термолита этих комплексов одинаковая – дегидрохлорирование, но в случае олова оно происходит при значительно более высоких температурах. Затем оловянные комплексы устойчивы до $t = 380^\circ\text{C}$, а для германиевых уже в интервале 190–250 $^\circ\text{C}$ начинается ступенчатая окислительная деструкция.

Таблица 4

Полосы поглощения в электронных спектрах H_2Ps и соответствующих комплексов

Соединение	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) полос		
	пиридинамида	салицилальдимида	
H_2Ps	295,0 (29,2)	305,0 (28,5)	350,0 (21,5)
$[GeCl_2(Ps \cdot HCl) \cdot CH_3OH](XIV)$	326,2 (22,8)	341,0 (23,1)	400,0 (10,1)
$[Ge(Ps \cdot HCl)_2](XV)$	326,0 (24,7)	341,7 (23,0)	401,3 (17,5)
$[SnCl_3(Ps \cdot H)](XIX)$	323,3(6,45)	336,4(5,8)	394 (10,5)

Окончальный вывод о различии в строении (XIV, XVI) и (XIX–XXI) был сделан в результате сравнения структур комплексов германия и олова с пиколиноилгидразоном салицилового альдегида. Кристаллы сольватированного метанолом комплекса германия $[GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot HCl)] \cdot 0,5CH_3OH$ (XIV), относятся к ионному типу и состоят из изолированных катионов $(GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot H))^+$, анионов Cl^- и разупорядоченных молекул метанола (рис. 9).

Координация атома Ge октаэдрическая – $\{GeCl_2O_3N\}$. В плоскости: Cl(1), O(1)-пиколинового остатка, N(3) азометиновой группы и O(2) салицилового остатка; аксиально расположены: O(3) молекулы метанола и Cl(2). Аксиальные связи длиннее аналогичных экваториальных (рис. 10). Трициклическая система плоская (в пределах $\pm 0,038 \text{ \AA}$) и копланарна с Ru-кольцом (двугранный угол $4,4^\circ$). Двойные связи в системе $-C(2)=N(3)-N(2)=C(1)-O(1)$ локализованы и равны $1,291$ и $1,276 \text{ \AA}$, а длина $C(1)-O(1)=1,306 \text{ \AA}$, значительно больше стандартного значения $d(C=O)=1,265 \text{ \AA}$, что соответствует имидольной форме координированного лиганда.

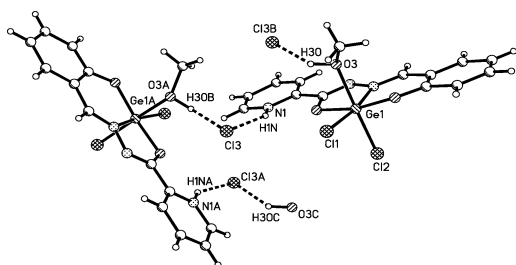


Рис. 9. Внутримежмолекулярные контакты комплексных частиц $\{(GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot H))^+ Cl^-\}_n$

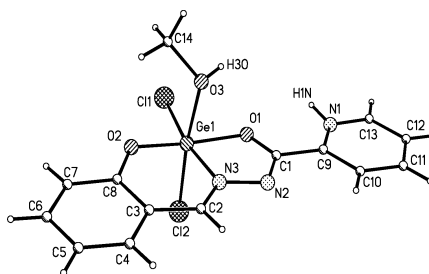


Рис. 10. Строение катиона $(GeCl_2(CH_3OH)(Ps \cdot H))^+$

В отличие от германиевого, координационный полиэдр соответствующего оловянного комплекса (XIX) формируется за счет трёх хлорид-ионов, азометинового атома азота N(3) и двух кислородов – оксиазинной O(1) и депротонированной гидроксигрупп O(2) лиганда. Реализуется искаженный октаэдр. Аксиальные связи Sn(1)-Cl(1) и Sn(1)-Cl(3) длиннее экваториальных (рис. 11). Следует отметить, что длина связи N-N ($1,388 \text{ \AA}$) в (XIX) меньше как стандартного значения $N(sp^2)-N(sp^3) = 1,401 \text{ \AA}$, так и её длины в аналогичном комплексе германия (XIV) ($1,404 \text{ \AA}$). При этом произошло удлинение связи $C(6) = N(2)$ ($1,307 \text{ \AA}$) фрагмента $N(2) = C(6)-O(1)$ по сравнению с азометиновой связью ($d(N(3)-C(7)) = 1,287 \text{ \AA}$). В целом длины связей в оксиазинном фрагменте также соответствуют имидоль-

ной форме координируемого лиганда. Отрицательный заряд, сосредоточенный на координационном узле олова, компенсируется катионной формой лиганда, образование которой происходит в результате протонирования гетероциклического атома азота N(1). Наличие этого протона обуславливает образование водородной связи с сольватированной молекулой метанола CO(1s).

Sn(1)-O(1)	2,123 Å
Sn(1)-O(2)	2,028 Å
Sn(1)-N(3)	2,147 Å
Sn(1)-Cl(2)	2,364 Å
Sn(1)-Cl(3)	2,386 Å
Sn(1)-Cl(1)	2,447 Å

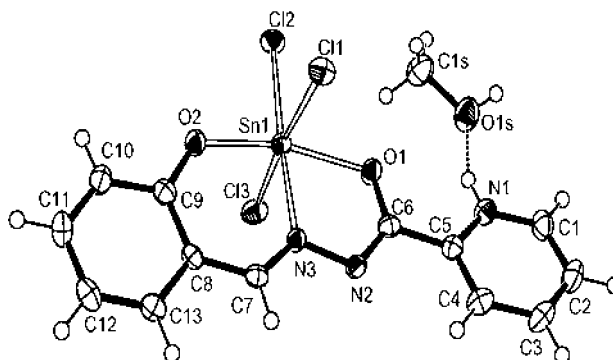


Рис. 11. Строение $[\text{SnCl}_3(\text{Ps-H})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (XIX) и длины связей в координационном узле

Итак, общим для рассмотренных комплексов германия и олова является одинаковая тридентатная координация протонированного по N(Py) гидразона, но различная, как показано выше, компенсация возникающего при этом положительного заряда, что, видимо, обусловлено меньшей склонностью SnCl_4 по сравнению с GeCl_4 к сольволизу в метаноле. С учётом полученных структурных данных для этих комплексов различный механизм их дегидрохлорирования может быть представлен следующей схемой 4:

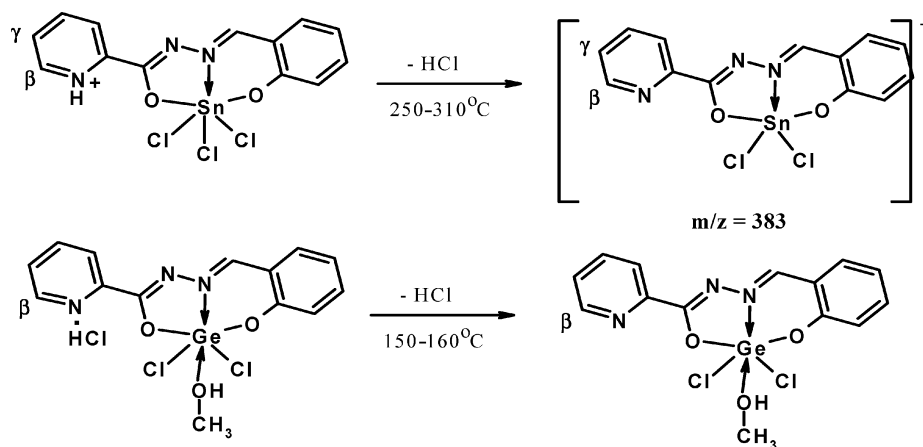


Схема 4

Влияние альдегидного фрагмента молекулы гидразона на состав и строение образующихся соединений было прослежено в результате исследования комплексообразования GeCl_4 и SnCl_4 с пиридинойгидразонами 2-гидрокси-1-нафталальдегида (H_2Lnf : α – H_2Pnf , β – H_2Nnf , γ – H_2Inf) в метаноле и ацетонитриле [40, 55–61].

Вначале из метанола были выделены комплексы германия $[\text{Ge}(\text{Pnf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XXII), $[\text{Ge}(\text{Nnf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XXIII), $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (XXIV). Они по мольному соотношению Ge : L отличались от соответствующих комплексов (XIV, XVI) с гидразонами салицилового альдегида [39, 50], что, вероятно, обусловлено различными стерическими напряжениями, возникающими при размещении донорных атомов этих лигандов по вершинам полиэдра германия. Комплексы (XXII–XXIV) представляют собой трехионные электролиты. Их термолиз протекал однотипно многостадийно: дегидратация (в интервале температур $\sim 50\text{--}150^\circ\text{C}$), дегидрохлорирование ($\sim 130\text{--}300^\circ\text{C}$), а затем интервал стабильности вплоть до $430\text{--}440^\circ\text{C}$. В итоге – окислительная термодеструкция с образованием конечного продукта GeO_2 .

Комплексы устойчивы под действием электронного удара. В их масс-спектрах были обнаружены пики хлороводорода с m/z 36 и комплексных ионов с m/z $652[\text{Ge}(\text{Lnf})_2]^+$. Координация лигандов в них была установлена методами спектроскопии ИК и ^1H ЯМР. Так, в ИК-спектрах (XXII–XXIV) отсутствовали полосы $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ (в спектрах гидразонов $3390\text{--}3360$, $3240\text{--}3180$ и $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ соответственно), произошло смещение полосы деформационных колебаний пиридинового кольца в высокочастотную область на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ (в гидразонах $\delta_{\text{py}} = 995\text{--}990$, $410\text{--}400\text{ см}^{-1}$). При этом было обнаружено появление новых полос $\nu(\text{Ge}\text{--}\text{O}) \sim 670\text{--}680\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Ge}\leftarrow\text{N}) \sim 620\text{--}640\text{ см}^{-1}$. В их ПМР-спектрах зафиксированы, по сравнению с лигандами (табл. 5), следующие различия: смещение в слабое поле сигнала протона (N=CH)-группы на $0,6\text{--}1,2\text{ м. д.}$ и исчезновение сигналов протонов групп Ar-OH и NH-C=O.

Такие изменения в спектрах (XXII–XXIV) по сравнению с лигандами соответствуют их протонированной по азоту пиридинового кольца форме, координированной тридентатно циклически через азометиновый атом азота и кислорода оксиазинной и оксигрупп.

Таблица 5

Величины химических сдвигов (δ , м. д.) сигналов протонов функциональных групп в спектрах ЯМР ^1H гидразонов и комплексов XXII–XXIV

Гидразоны	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CH}=\text{N})$	Комплексы	$\delta(\text{CH}=\text{N})$
α -(H ₂ Pnf)	13,28	12,8	10,15	XXII	10,53
β -(H ₂ Nnf)	13,05	12,59	9,83	XXIII	10,25
γ -(H ₂ Inf)	13,0	12,64	9,84	XXIV	10,57

В результате РСА комплекса с изоникотиноилгидразоном — $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**XIV**), была подтверждена описанная ONO-координация [58]. В данной структуре атом германия координирован двумя тридентатными органическими лигандами (рис. 12, 13). Координационный полиэдр германия представляет собой немного искаженный октаэдр: четыре аксиальные связи с атомами кислорода и две экваториальные с атомами азота, которые, по всей видимости, можно рассматривать как гипервалентные.

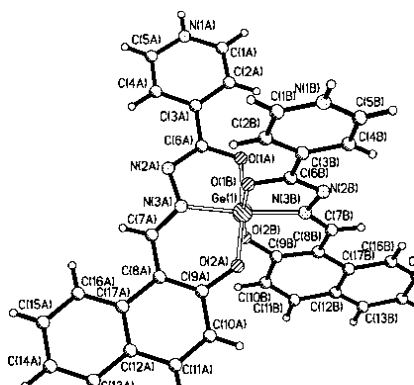


Рис. 12. Строение молекулы $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{H})_2]$ в комплексе $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

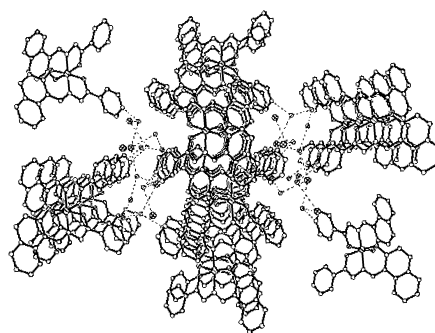


Рис. 13. Кристаллическая структура комплекса $[\text{Ge}(\text{Inf}\cdot\text{HCl})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

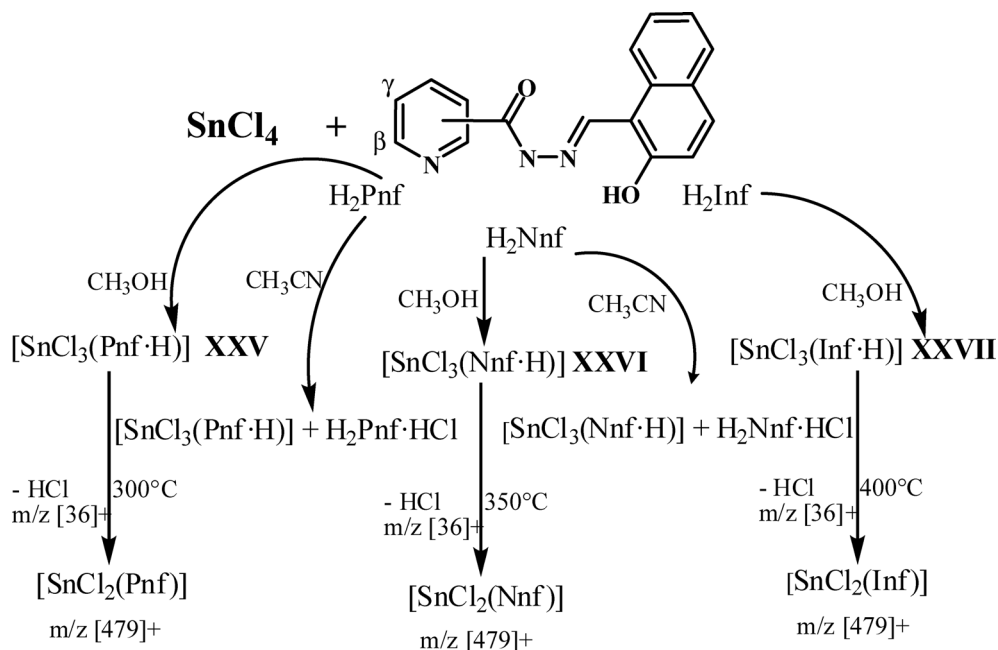
Связи атома германия с атомами кислорода O(1) и O(2) не эквивалентны. Так, наблюдается удлинение связей $\text{Ge}(1\text{A})\text{-O}(1\text{A})$ до 1,902(2) Å и $\text{Ge}(1)\text{-O}(1\text{B})$ до 1,904(2) Å по сравнению с $\text{Ge}(1)\text{-O}(2\text{A}) = 1,848(2)$ Å и $\text{Ge}(1)\text{-O}(2\text{B}) = 1,856(2)$ Å, которое сопровождается укорочением связей O(1A)-C(6A) до 1,319(3) Å и O(1B)-C(6B), 1,311(4) Å по сравнению с O(2A)-C(9A) = 1,333(3) Å и O(2B)-C(9B) = 1,323(4) Å.

Пятичленные циклы $\text{Ge}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(6)\text{-N}(3)\text{-N}(2)$ плоские, а шестичленные — $\text{Ge}(1)\text{-N}(3)\text{-C}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(9)\text{-O}(2)$ находятся в конформации уплощенная софа. Также наблюдается значительное разуплощение нафталинового фрагмента, видимо, из-за сильно укороченного внутримолекулярного контакта $\text{H}(7)\dots\text{H}(16)$ 1,98 Å (A), 2,01 Å (B) (сумма вандерваальсовых радиусов 2,32 Å). Лиганды протонированы по атому азота пиридинового цикла.

В кристаллах молекулы комплекса образуют сетки, в полостях между которыми находятся молекулы воды и анионы хлора, которые связаны между собой и с лигандами водородными связями (рис. 13).

В дальнейшем оказалось, что продукты взаимодействия GeCl_4 с R-бензоил- (R = 2- Cl-, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) и пиридиноилгидразами 2-гидроксibenз-(1-нафт)альдегидов, выделенные из ацетонитрила и охарактеризованные совокупностью физико-химических методов исследования, идентичны комплексам германия, ранее полученным с данными лигандами в метаноле.

В продолжение этих исследований нами варьированием условий синтеза: температура, время, концентрация компонентов, растворители (метанол, ацетонитрил) были получены и охарактеризованы физико-химическими методами ряд комплексов олова (**XXV–XXVII**) с гидразами 2-гидрокси-1-нафтальдегида (H_2Lnf) (схема 5) [57, 59–61].



Как видно из схемы, комплексы, выделенные из метанола по составу и форме лиганда практически идентичны, полученным в аналогичных условиях комплексам олова с гидразонами 2-гидроксибензальдегида (XIX–XXI). Комплексы с α -, β -пиридиноилгидразонами идентичные с XXV, XXVI были выделены также из ацетонитрила.

В (XXV–XXVII), что показано на примере PCA комплекса с α -пиридиноилгидразоном $[\text{SnCl}_3(\text{Pnf}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (рис. 14), наблюдается тот же, что и в (XIX–XXI) координационный узел $\{\text{SnCl}_3\text{NO}_2\}$, искаженный октаэдр, протонированный азот гетероцикла, протон которого связан водородной связью с сольватной молекулой метанола, а также имидольная форма лиганда, координированная тридентатноциклически через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп.

Комплексы (XXV–XXVII) оказались устойчивы в ДМФА. При их перекристаллизации из смеси метанол : ДМФА = 1 : 3 были получены диметилформаидные сольваты тех же комплексных молекул, что показано на примере PCA $[\text{SnCl}_3(\text{Nnf}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{ДМФА}$ (рис. 15).

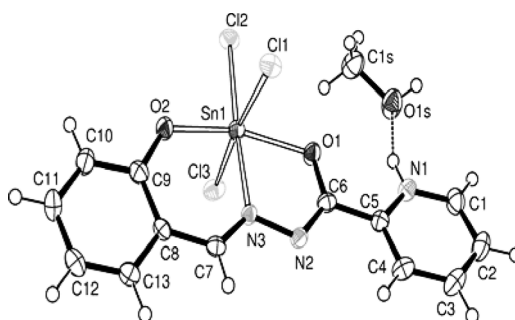
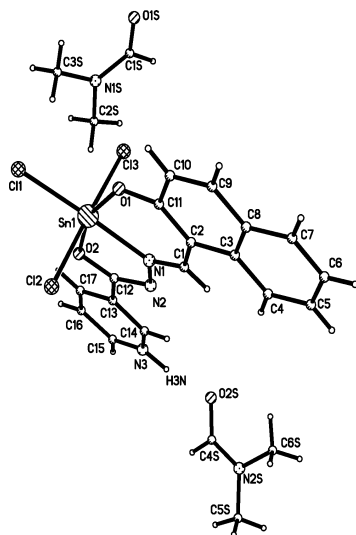
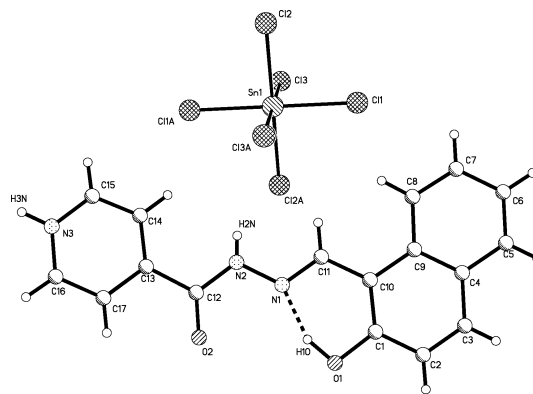


Рис. 14. Кристаллическая структура $[\text{SnCl}_3(\text{Pnf}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Рис. 15. Кристаллическая структура $[\text{SnCl}_3(\text{Nnf}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{ДМФА}$ Рис. 16. Фрагмент структуры $[\text{H}_2\text{Inf}\cdot\text{H}]_2[\text{SnCl}_6]$

Неожиданный результат был получен при изучении комплексообразования SnCl_4 в ацетонитриле с изоникотиноилгидразоном: было выделено два продукта, один из которых хлористоводородная соль $\text{H}_2\text{Inf}\cdot\text{HCl}$, а второй комплекс катион-анионного типа $[\text{H}_2\text{Inf}\cdot\text{H}]_2[\text{SnCl}_6]$ (XXVIII) – ониевое соединение кислоты H_2SnCl_6 , в котором катион представляет собой протонированную по атому азота гетероцикла молекулу лиганда с внутримолекулярной водородной связью в арильдиминовом фрагменте (рис. 16). Этот же комплекс был получен в качестве единственного продукта из смеси растворителей метанол : ацетонитрил = 1 : 1.

Наряду с физико-химическими исследованиями совместно с кафедрой микробиологии ОНУ имени И. И. Мечникова проводится скрининг впервые синтезируемых комплексов на проявляемую ими биологическую активность. Изучено влияние комплексов германия $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]$ (I–IX) с R-замещёнными бензоилгидразами 2-гидроксibenзальдегида ($\text{R-H}_2\text{Bs}$, $\text{R} = 2\text{-}, 3\text{-}, 4\text{-Cl-}; 2\text{-}, 3\text{-}, 4\text{-NO}_2\text{-}; 2\text{-}, 3\text{-}, 4\text{-OH}$) на экссудативное воспаление, которое вызвано у беспородных мышей различными флоготенными агентами [37, 43, 46, 53, 80]. Для комплексов хлор-, гидроксид- и нитропроизводных получены соответствующие ряды активности: 3- Cl(II) > 2- Cl(I) > 4- Cl(III); 4- NO_2 (VI) > 3- NO_2 (V) > 2- NO_2 (IV); 2- OH(IX) > 4- OH(VIII) > 3- OH(VII).

В настоящее время начаты исследования антимикробной активности никотиноил-(изоникотиноил)гидразонов 2-гидроксibenз-(-1-нафт)альдегидов и комплексов на их основе: $[\text{SnCl}_3(\text{Ns}\cdot\text{H})]$ (XX), $[\text{SnCl}_3(\text{Is}\cdot\text{H})]$ (XXI) и $[\text{SnCl}_3(\text{Nnf}\cdot\text{H})]$ (XXVI), $[\text{SnCl}_3(\text{Inf}\cdot\text{H})]$ (XXVII) и $[\text{H}_2\text{Inf}\cdot\text{H}]_2[\text{SnCl}_6]$ (XXVIII), а также $[\text{Ge}(\text{Ns})_2]$ (XXIX), $[\text{Ge}(\text{Is})_2]$ (XXX), $[\text{Ge}(\text{Nnf})_2]$ (XXXI), $[\text{Ge}(\text{Inf})_2]$ (XXXII), полученных кипячением в воде соединений (VII, XVIII, XXII, XXIV) с гидрохлоридной формой лиганда, на штаммах бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Micrococcus luteus* ATCC 4698, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Proteus vulgaris* ATCC 6896 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, рекомендованных как стандартные для исследования антимикробной активности веществ.

К основным выводам можно отнести:

- изученные гидразоны в полученных комплексах германия и олова связываются с комплексообразователем тридентатно-циклически через азометиновый атом азота и кислороды оксиазинной и окси-групп; при наличии в гидразидном фрагменте молекулы вакантного донорного атома азота лиганды координируются в протонированной форме; возникающий при этом положительный заряд компенсируется отрицательным, сосредоточенным на атоме олова, а в случае комплексов германия — анионом Cl^- : $[\text{SnCl}_3(\text{Ls}\cdot\text{H})]$, $[\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ls}\cdot\text{HCl})]$;

- независимо от заместителя в гидразидном фрагменте R-бензоилгидразонов 2-гидроксibenз(-1-нафт)альдегидов ($\text{R} = \text{H}, 2\text{-OH}, 2\text{-NO}_2, 2\text{-Cl}$) в спиртовой среде с GeCl_4 образуются бисхелаты одинакового состава $[\text{Ge}(\text{R}\text{-Bs})_2]$ и $[\text{Ge}(\text{R}\text{-Bnf})_2]$; в случае $\text{R} = 2\text{-NH}_2$ — трёхионные электролиты, $[\text{Ge}(2\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{HCl})_2]$ и $[\text{Ge}(2\text{NH}_2\text{-Bnf}\cdot\text{HCl})_2]$;

- взаимодействию SnCl_4 с $2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$ и $2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bnf}$, в отличие от GeCl_4 , приводит к образованию смешаннолигандных комплексов эквимолярного состава — $[\text{SnCl}_3(2\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{SnCl}_3(2\text{NH}_2\text{-Bnf}\cdot\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$;

- с пиридиноилгидразонами 2-гидроксibenзальдегида (α -, β -, γ - H_2Ls) в зависимости от положения гетероциклического азота с GeCl_4 в метаноле образуются комплексы разного состава: для α -, β — $[\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{Ls}\cdot\text{HCl})]\cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ и $[\text{Ge}(\text{Ls}\cdot\text{HCl})_2]$, а для γ - H_2Ls — только бисхелат $[\text{Ge}(\gamma\text{-Ls}\cdot\text{HCl})_2]$; комплексы такого же состава независимо от положения атома азота гетероцикла образуются в случае пиридиноилгидразонов 2-гидрокси-1-нафтальдегида (H_2Lnf) — $[\text{Ge}(\text{Lnf}\cdot\text{HCl})_2]$;

- с SnCl_4 рассмотренные пиридиноилгидразоны реагируют в метаноле с образованием эквимолярных комплексов $[\text{SnCl}_3(\text{Ls}\cdot\text{H})]$ и $[\text{SnCl}_3(\text{Lnf}\cdot\text{H})]$; добавление к спиртовой среде ацетонитрила (1 : 1) только в случае γ - H_2Lnf приводит к изменению состава продукта реакции — образуется октаэдрический гексахлоростаннат с органическим катионом $[\gamma\text{-H}_2\text{Lnf}\cdot\text{H}]_2[\text{SnCl}_6]$;

- координационный полиэдр в изученных комплексах германия и олова независимо от их состава представляет собой искаженный октаэдр, который превращается в тригональную бипирамиду при дегидрохлорировании эквимолярных комплексов олова с пиколиноил-(никотиноил)гидразонами, что не характерно для германия;

- Обнаружено, что противовоспалительное действие комплексов германия (I–IX) одинакового качественного и количественного состава меняется в зависимости от положения в их молекулах заместителей, ответственных за фармакологическое действие. По эффективности их можно отнести к потенциальным перспективным противовоспалительным препаратам;

- Установлено, что комплексы олова и германия характеризуются высокой противомикробной активностью по отношению к штаммам бактерий *Escherichia coli ATCC 25922*, *Proteus vulgaris ATCC 6896* и *Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853*.

Можно констатировать, что накопленный экспериментальный материал по составу, структуре, физико-химическим свойствам и биологической активности ряда рассматриваемых координационных соединений германия(IV) и олова(IV) свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований в этом направлении. Хотелось отметить, что совместная деятельность химиков, биологов, медиков, фармацевтов, экологов на базе современных методов исследования координационных соединений является залогом успеха этой области науки.

Литература

1. *Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И.* Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 416 с.
2. *Комплексы переходных металлов с гидразонами / В. А. Коган, В. В. Зеленцов, Г. М. Ларин, В. В. Луков; Под ред. А. Ю. Цивадзе.* – М.: Наука, 1990. – 109 с.
3. *Dutta R. L., Hossain Md., Munkir* Coordination chemistry. Chemistry of acyl, aroyl, heteroaroylhydrazones and related ligands // *J. of Scientific and Ind. Research.* – 1985. – Vol. 44. – P. 635–674.
4. *Гарновский А. Д., Васильченко И. С., Гарновский Д. А.* Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. – Ростов н/Д: ЛаПО, 2000. – 354 с.
5. *Iskander M. F., Sayed L. El.* Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. Cobalt (II) aroylhydrazone complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1976. – Vol. 16, № 2. – P. 147–157.
6. *Sayed E. El., Iskander M. F.* Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. III. The reaction of aroyl hydrazones with Ni(II) and Cu(II) salts // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* – 1971. – Vol. 33, № 2. – P. 435–443.
7. *Biradar N. S., Havinale B. R.* Octahedral (sp³d²) nickel(II) complexes of aroylhydrazones // *Curr. Sci.* – 1976. – Vol. 45, № 17. – P. 612–616.
8. *Координаційні сполуки Rh(II) з гідразонами саліцилового альдегіду, їх будова та використання / С. В. Волков, С. І. Орисик, В. І. Пехньо, С. Ю. Чундак, Ф. Сениресе / Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю.* – К.: ВПЦ «Київ. ун-т». – 2001. – С. 11.
9. *Гидразоны как лиганды новых координационных соединений Ru(III) и Pb(II) / Л. Н. Рыбачук, В. И. Пехньо, С. И. Орысык, С. В. Волков, Л. Б. Коваль // Тез. XXI Междунар. Чугаев. конф. по коорд. химии.* – К.: ВПЦ «Київ. ун-т». – 2003. – С. 352–353.
10. *Dimeric tetrahedral complexes of manganese(II) and iron(II) with benzoyl hydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, S. K. Dua // Transit. Metal Chem.* – 1978. – Vol. 3, № 1. – P. 56–60.
11. *Dimeric 5- and 6-coordinate manganese(III) and cobalt(III) complexes of benzoyl hydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, S. K. Dua // J. coord. Chem.* – 1976. – Vol. 8. – P. 97–100.
12. *Dimeric pentacoordinate trivalent iron complexes of benzoyl hydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Dua, V. B. Rana, S. K. Sahni // J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1978. – Vol. 40, № 7. – P. 1323–1326.
13. *Narang K. K., Yadav U. S.* Vanadium (III) complexes of N-salicylaldiminebenzamide-, salicylaldehyde-, antranlylamide- and disalicylaldimineantranlylamide // *Indian J. Chem.* – 1981. – Vol. 20A, № 4. – P. 404–405.
14. *Dimeric 5-coordinate oxovanadium(IV) complexes of tridentate benzoylhydrazones / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, K. Dua, S. K. Dua // J. Inorg. and Nucl. Chem.* – 1979. – Vol. 41, № 1. – P. 21–24.
15. *Syamal A., Kale K. S.* Magnetic and spectral properties of Cu(II) complexes of some tridentate dibasic ligands having O,N,O donor atoms // *Indian J. Chem.* – 1978. – Vol. A16, № 1. – P. 46–51.
16. *Co(II) complexes of benzoylhydrazones of salicylaldehyde, o-hydroxyacetophenone, o-hydroxypropionophenone, o-hydroxybutyrophenone, and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde / D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, S. K. Dua // Indian J. Chem.* – 1978. – Vol. A16, № 1. – P. 86–88.
17. *Complexes of uranium(IV) acetate with hydrazones. Synthesis and reactions / J. M. Aminabhour, N. S. Brardar, G. V. Karajagi, V. J. Roddabsandguadar // Inorg. and Metalorg. Chem.* – 1984. – Vol. 14, № 6. – P. 763–771.
18. *Khatab M. A., Tikry M.* Cobalt(II) and copper(II) complexes of some α -(o-hydroxyphenyl)ethylidene acyl and aroylhydrazones // *Inorg. Nucl. Chem. (Notes).* – 1981. – Vol. 43, № 11. – P. 3009–3011.
19. *Biradar N. S., Mahale V. B., Hawinale B. R.* Four and six coordinate complexes of Zn(II) with aroyl hydrazones // *Rev. roum. chem.* – 1978. – Vol. 23, № 1. – P. 55–61.
20. *Narang K. K., Aggarwal A.* Salicylaldehyde salicylhydrazone complexes of some transition metal ions // *Inorg. Chim. Acta.* – 1974. – Vol. 9. – P. 137–148.
21. *Aggarwal R. C., Singh N. K., Singh R. P.* Magnetic and spectroscopic studies on N-(picolinamido)salicylaldimine. Complexes of some bivalent 3d metal ions // *Inorg. Chem.* – 1981. – Vol. 20. – P. 2794–2798.
22. *Dutta R. L., Sarkar A. K.* A study of some transition metal complexes of salicylidene 2-picolyl hydrazone Schiff base and related ligands // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1981. – Vol. 43. – P. 57–67.
23. *Dutta R. L., Hossain Md. M.* Synthesis and characterization Zn(II), Cd(II) and Cu(II) complexes with salicylaldehyde picolinoylhydrazone // *Indian J. Chem.* – 1982. – Vol. 21A. – P. 746.
24. *Teotia M. P., Gurtu J. N., Rana V. B.* Structure and characterization oxovanadium(IV) complex of 2-picolylhydrazone of o-hydroxyacetophenone // *Indian J. Chem.* – 1980. – Vol. 19A. – P. 133–136.

25. Кристаллическая структура двух диоксокомплексов молибдена(VI) с основаниями Шиффа – ацилгидразонами салицилового альдегида, $\text{MoO}_2\text{L}\cdot\text{MeOH}$ и салицилальзоникотиноилгидразона H_2L / В. С. Сергиенко, В. Л. Абраменко, Л. Х. Миначева, М. А. Порай-Кошиц, В. Г. Сахарова // Коорд. химия. – 1993. – Т. 19, № 1. – С. 28–32.
26. Narang K. K., Aggarwal A. A study of some transition metal complexes of N-(isonicotinoyl)salicylaldehyde // Indian J. Chem. – 1975. – Vol. 13. – P. 1072.
27. Сухарев С. М. Аналітичне використання іонних асоціатів алюмінію з гідразонами та основними барвниками: Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.02 / Укр. держ. хім.-тех. ун-т. – Дніпропетр., 1998. – 16 с.
28. Benzoyl/salicylaldehyde hydrazone as an analytical reagent for gravimetric determination of copper (II) / D. K. Rastogi, S. K. Dua, Prakash Shri, R. P. Singh // Analysis. – 1973-1974. – Vol. 2, № 9. – P. 661–663.
29. Shrivastav A., Singh N. K., Singh S. M. Synthesis, characterization and antitumor studies of Mn(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of N-nicotinoyl-N'-o-hydroxythiobenzhydrazide // Biometals. – 2003. – Vol. 16, № 2. – P. 501–506.
30. Зеленин К. Н., Хорсеева Л. А., Алексеев В. В. Физиологически активные комплексы гидразонов // Хим.-фарм. журн. – 1992. – Т. 26, № 5. – С. 30–36.
31. Координационные соединения некоторых 3d-элементов с бензоилгидразонами салицилового альдегида и их противомикробная активность / Н. М. Самусь, В. И. Присакарь, В. И. Цапков, С. А. Бурачева, А. П. Гуля // Тез. XXI Междунар. Чугаев. конф. по коорд. химии. – К.: ВПЦ «Київ. ун-т». – 2003. – С. 356–357.
32. Орысык С. И., Пехньо В. И., Рыбачук Л. Н. Синтез, особенности строения, перспективы применения комплексов Ru (III), Rh (III) и Pd (II) с лигандами гидразонового класса // Тез. XXI Междунар. Чугаев. конф. по коорд. химии. – К.: ВПЦ «Київ. ун-т». – 2003. – С. 107–109.
33. Синтез и противомикробная активность координационных соединений 3d-элементов с бензоилгидразоном салицилового альдегида / К. М. Самусь, В. И. Цапков, Т. А. Бурденко, С. А. Бурачева, М. М. Тонгай, Ш. И. Сохан // Проблемы фармакологии. – 1990. – № 3 – С. 41–45.
34. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф. Координационные соединения германия с хлорзамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида // Вопр. химии и хим. техн. – 2003. – № 2. – С. 20–23.
35. Координационные соединения германия (IV) с салицилальгидразонами бензойной кислоты и ее гидроксопроизводных / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, А. В. Мазепа, В. В. Багрицкий // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 6. – С. 65–70.
36. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Мазепа А. В. Координационные соединения германия(IV) с нитрозамещенными бензоилгидразонами салицилового альдегида // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 1. – С. 17–20.
37. Протизапальна активність комплексів германію з салицилальгидразонами нітробензойної кислоти / І. І. Сейфулліна, О. В. Нікітін, Б. М. Галкін, Н. В. Шматкова та ін. // Одеський медичний журн. – 2003. – №3, вып. 77. – С. 21–23.
38. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. Синтез и характеристика комплексов германия(IV) с изоникотиноилгидразоном салицилового альдегида (H_2Is). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Ge}(\text{HIs})\text{Cl}_3]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ // Журн. Неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 8. – С. 1282–1289.
39. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. О комплексообразовании GeCl_4 с салицилальгидразонами β - и γ -пиридинкарбоновых кислот (H_2Ns , H_2Is) в метаноле. Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{GeCl}_2(\text{NsHCl})\text{CH}_3\text{OH}]\text{CH}_3\text{OH}$ // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 401–407.
40. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Особенности комплексообразования тетраоксида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 3. – С. 228–234.
41. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф. Разнолигандные комплексы германия с пиколиноил- и арилгидразонами диметиламинобензальдегида // Тез. Докл. XX Междунар. Чугаев. Конф. по коорд. химии. – Ростов-на-Дону. – 2001. – С. 514.
42. Shmatkova N. V., Seifullina I. I. Germanium(IV) complexes with substituted o-oxybenzaldehyde benzoylhydrazones // Poster Abstract 35th International Conf. on Coord. Chem. ICCS 35. – Heidelberg. – 2002. – P. 646.
43. Germanium complexes with substituted pyridincarbonic acids hydrazones as anti-inflammatory agents / I. I. Seifullina, N. Shmatkova, B. Galkin, A. Nikitin // Poster Abstract 7th Intern. Symp. on Applied Bioinorg. – Mexico. – 2003. – P. 96.

44. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Особенности комплексообразования тетрагидроксида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. – К., 2003. – С. 119.
45. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Старикова З. А. Состав и особенности строения комплексов Ge(IV) с дифенилкарбазоном и салицилальгидразами α -, β -, γ -пиридинкарбоновых кислот // Тез. докл. XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев, 10–13 июня 2003 г. – К., 2003. – С. 422.
46. Вивчення впливу комплексів германію(IV) з салицилальгідрозонами хлорбензойної та гідроксibenзойної кислоти на ексудативне запалення, яке викликано різними флогогенними агентами / О. В. Нікітін, Б. М. Галкін, І. Й. Сейфулліна, Н. В. Шматкова // Biomedical and Biosocial Anthropology. – 2004. – № 3. – С. 81–83.
47. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Вербецкая Т. Г. Синтез, строение и свойства комплексов германия(IV) с бензоил-, о-аминобензоилгидразами 2-гидроксинафталальдегида // Вісник ОНУ. – 2004. – Т. 9, вип. 6. – С. 7–14.
48. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Ткаченко В. Н. Синтез и превращение комплексов германия(IV) с салицилальгидразоном о-аминобензойной кислоты (2-NH₂-H₂Bs) в спиртовых средах. Структура [Ge(2-NH₂-Bs)₂] \cdot 0,5CH₃OH // Вопр. химии и хим. техн. – 2004. – № 6. – С. 33–37.
49. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. О комплексообразовании GeCl₄ с α -, β -, γ -пиридиноил-(о-*R*-бензоил)гидразами салицилового альдегида (H₂Ls, R-H₂Bs, где R=H, OH, NH₂) в бензоле. Кристаллическая и молекулярная структура [Ge(2-NH₂-Bs)₂] \cdot CH₃OH // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 7. – С. 992–998.
50. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Старикова З. А. Особенности взаимодействия GeCl₄ с пиколиноилгидразоном салицилового альдегида (H₂Ps). Кристаллическая и молекулярная структура [GeCl₂(CH₃OH)(Ps \cdot HCl)] \cdot 0,5CH₃OH // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1676–1682.
51. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Ткаченко В. Н. Синтез и физико-химическое исследование комплексов германия(IV) с салицилальгидразами аминозамещенных бензойной кислоты // Укр. хим. журнал. – 2005. – Т. 71, № 1. – С. 23–27.
52. Shmatkova N. V., Seifullina I. I., Starikova Z. A. Synthesis and structure of supramolecular architectures on the base of Germanium(IV) complexes with α -, β -, γ -pyridinecarboxylic acids hydrazides salicylaldehydrazones // Poster Abstract Second Intern. Symp. “Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”. – Kazan, Russia. – 2004. – P. 147.
53. Вивчення механізму ексудативної дії комплексів германію(IV) з салицилальгідрозонами хлорбензойної та гідроксibenзойної кислоти / О. В. Нікітін, Б. М. Галкін, І. Й. Сейфулліна, Н. В. Шматкова // Тез. доп. IV Укр. конф. “Актуальні питання фармакології”. – Вінниця. – 2004. – С. 102.
54. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В., Марцинко Е. Э. Синтетические аспекты координационной химии германия(IV) с гидразами и комплексами // Тез. докл. XXII Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. – Кишинев. – 2005. – С. 185.
55. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф. Взаимодействие GeCl₄ с α -, β -, γ -пиридиноил- и 2-*R*-бензоилгидразами (R = H, OH, NH₂) 2-гидроксинафталальдегида в неводных средах // Тез. докл. XXII Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. – Кишинев. – 2005. – С. 559.
56. Supramolecular assemblies of Ge(IV) complexes with 2-hydroxynaphthaldehyde pyridinoylhydrazones hydrates / N. V. Shmatkova, I. I. Seifullina, O. V. Shishkin, R. I. Zubatiuk // IV International Symposium «Design and synthesis of supramolecular architectures». – Kazan, Russia, 2006. – P. 150.
57. X-ray structure new Sn(IV) chelates with picolinoylhydrazones of 2-hydroxybenz- and 2-hydroxynaphthaldehydes / N. V. Shmatkova, I. I. Seifullina, O. V. Shishkin, R. I. Zubatiuk // XV-th Intern. Conf. “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”-Chişinău, R. Moldova – 2006. – P. 178.
58. Бисхелаты Ge(IV) с пиридиноилгидразами 2-гидроксинафталальдегида. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса с изоникотиноилгидразоном (H₂Inf) – [Ge(Inf \cdot HCl)₂] \cdot 5H₂O / И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова, О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 486.
59. Сейфуллина И. И., Шматкова Н. В. Бензоил-(пиридиноил)гидразоны ароматических альдегидов в реакциях комплексообразования с тетрагидроксидами германия и олова. // Тез. XXIII Междунар. Чугаев. Конф. по корд. химии. – Одесса. – 2007. – С. 47–49.

60. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Старикова З. А. Состав и строение продуктов комплексообразования SnCl_4 с изоникотиноилгидразоном 2-гидрокси-нафталальдегида в различных растворителях. // Тез. XXIII Междунар. Чугаев. Конф. по коорд. химии. – Одесса. – 2007. – С. 755–756.
61. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И. Синтез координационных соединений в системах SnCl_4 – пиридиноилгидразоны 2-гидрокси-1-нафталальдегида- CH_3OH (CH_3CN , $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_3\text{CN}$) // Междунар. конф. по химии и хим. техн. Сборник матер. – Ереван. – 2007. – С. 274.
62. Биологическая активность соединений германия / Э. Я. Лукевиц, Т. К. Гар, Л. М. Игнатович, В. Ф. Миронов / Под ред. Э. Я. Лукевица. – Рига: Зинатне, 1990. – 151 с.
63. Новые биологически активные вещества на основе германия / И. И. Сейфуллина, В. И. Кресюн, В. В. Голован, Б. А. Волошенков // Тези доп. конф. “Клінічна фармація в Україні”. – Харків, 2000. – Т.4, № 4. – С. 66.
64. Влияние координационных соединений германия на синтез и активность ферментов / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, О. А. Батракова, Л. Д. Варбанец // Мікробіол. журн. – 2002. – Т. 64, № 4. – С. 3–11.
65. Нейрофармакологічний аналіз активності нових координаційних сполук германію з біолігандами / В. Й. Кресюн, П. Б. Антоненко, В. В. Голован, І. Й. Сейфулліна // Вісник психіатрії та психофармакотерапії. – 2002. – № 2. – С. 28–34.
66. *Rashan L. J., Aziz A. A., Sulayman K.D.* Antibacterial activity of diorganotin(IV) complexes of some Schiff base derivatives // Asian J. Chem. 2 – 1998. – Vol. 10. – P. 338–341.
67. *Singh H. L., Varshney S., Varshney A. K.* Organotin(IV) complexes biologically active Schiff base derived from heterocyclic ketones and sulphadiazole // Appl. Organomet. Chem. – 1999. – Vol. 13. – P. 637–641.
68. *Malhotra Rajesh, Kumar Sudhir, Dhindsa Kuldip Singh.* Synthesis, characterization and antimicrobial activity of organotin and organosilicon complexes of substituted hydrazones // Indian J. Chem. – 1997. – Vol. 4A. – P. 321–323.
69. *Bacchi A., Bonarti A., Carcelli M.* Organotin complexes pyrrole-2,5-dicarboxaldehyde bis (acylhydrazones). Synthesis, structure antimicrobial activity and genotoxicity // J. Inorg. Biochem. – 1998. – Vol. 69. – P. 101–112.
70. *Synthesis, characterization and structural studies of diorganotin(IV) complexes with Schiff base ligand salicylaldehyde isonicotinylhydrazone / Han Dong Yin, Min Hong, Gang Li, Da Qi Wang // J. of Organometallic Chem. – 2005. – Vol. 690, № 11 – P. 3714–3719.*
71. *Pelizzi C., Pelizzi G.* Coordinative interaction involving dichlorodiphenyltin(IV) and tin tetrachloride with polydentate N,O-ligands // Inorg. Chim. Acta. – 1976. – Vol. 18, № 2. – P. 139–144.
72. *Aggarwal R. C., Varaprasada Rao D. S. S.* Synthesis and characterization of tin(IV) halide and organotin(IV) chloride complexes of N-(picolinamido)salicylaldehyde // Indian J. Chem. – 1981. – Vol. 20A. – P. 855.
73. *Aggarwal R. C., Varaprasada Rao D. S. S.* Studies on tin(IV) halide and organotin(IV) chloride complexes of salicylaldehyde isonicotinoyl and nicotinoyl hydrazones // Indian J. Chem. – 1982. – Vol. 21A. – P. 735–737.
74. *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии: Пер. с нем. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
75. *Рипан Р., Четьяну И.* Неорганическая химия. Химия металлов. Пер. с рум. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 560 с.
76. *Спицин В. И., Мартыненко Л. И.* Неорганическая химия. – М.: МГУ, 1994. – 624 с.
77. *Третьяков И. Л.* Неорганическая химия. – М.: МГУ, 2004. – 324 с.
78. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных средах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 220 с.
79. *Geary W. J.* The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – № 7. – P. 81–122.
80. Шматкова Н. В. Синтез, строение и свойства комплексных соединений германия(IV) с арилгидразонами гидразидов замещённых бензойных и пиридинкарбоновых кислот: Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса. – 2004. – 146 с.
81. Сейфуллина И. И. Растворяющие и комплексообразующие функции органических кислот в направленном синтезе координационных соединений: Дис... докт. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1990. – 330 с.
82. Координаційні сполуки родію (III) з саліциліденгідрозонами карбонових кислот / С. І. Орисик, С. Ю. Чундак, С. В. Волков, В. І. Пехньо, Л. Б. Харькова // Укр. хим. журнал. – 2001. – Т. 67, № 1. – С. 3–7.

І. Й. Сейфулліна, Н. В. Шматкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**НОВИЙ ЕТАП У РОЗВИТКУ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ АРОЇЛ-
(ПІРИДИНОЇЛ)ГІДРАЗОНІВ ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗ-(1-НАФТ)АЛЬДЕГІДІВ**

Резюме

В обзорі приведено інформацію о способах координації бензоїл-(2-гідроксибензоїл, піридиноїл)гідразонів бенз-(2-гідроксибенз)альдегідів у комплексах з d-металами. Узагальнено результати систематичних досліджень взаємодії гідразонів заміщених бенз-(1-нафт)альдегідів з кислотами Льюїса – GeCl_4 , SnCl_4 у метанолі та ацетонітрилі, які проведені авторами. Вперше синтезовано ~45 координаційних сполук германію та стануму (15 структур охарактеризовано методом РСА). Встановлено вплив структури гідразидного (R-бензоїл-(R=H, OH, NO_2 , Cl, NH_2), α -, β -, γ -піридиноїл) та альдегідного (бенз-, 4-диметиламінобенз-, 2-гідроксибенз-, 2-гідрокси-1-нафт-) фрагментів молекули гідразона, метала-комплексоутворювача (Ge(IV) и Sn(IV)), природи розчинника (CH_3OH , CH_3CN) на склад, будову комплексів і форму координованого ліганду. Показано перспективу застосування комплексів у якості протизапальних та антимікробних препаратів.

Ключові слова: кислота Льюїса (GeCl_4 , SnCl_4), германій(IV), станум(IV), гідразони, координаційні сполуки.

I. I. Seifullina, N. V. Shmatkova

Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

**NEW STAGE IN DEVELOPMENT OF COORDINATION CHEMISTRY OF AROYL-
(PYRIDINOYL)HYDRAZONES OF SUBSTITUTED BENZ-(1-NAPHTH)ALDEHYDES**

Summary

The information on types of coordination of benzoyl-(2-hydroxybenzoyl-, pyridinoyl-)hydrazones of benz-(2-hydroxybenz)aldehydes in d-metal complexes is given in the review. The results of systematic investigations of interaction between hydrazones of substituted benz-(1-naphth)aldehydes and Lewis acids (GeCl_4 , SnCl_4) in methanol (acetonitrile) carried by authors, are generalized. About 45 germanium and tin compounds have been synthesized for the first time (15 of them – X-ray analysis). The influence of structure of hydrazide (R-benzoyl-(R = H, OH, NO_2 , Cl, NH_2), α -, β -, γ -pyridinoyl-) and aldehyde (benz-, 4-dimethylaminobenz-, 2-hydroxybenz-, 2-hydroxy-1-naphth-) fragments of hydrazone molecule, central ion (Ge(IV), Sn(IV)), solvent nature (CH_3OH , CH_3CN) on composition, structure of complexes and ligands coordination form have been proved. The prospect of complexes use as anti-inflammatory and antimicrobial drugs have been shown.

Keywords: Lewis acids (GeCl_4 , SnCl_4), germanium(IV), tin(IV), hydrazones, coordination compounds.