

УДК 541.49: 546.289.131 : 546.814.131 : 547.288.3

Н. В. Шматкова

# ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С ГИДРАЗИДАМИ И ГИДРАЗОНАМИ

Обобщены результаты исследований комплексообразования  $GeCl_4$ ,  $SnCl_4$  с гидразидами и гидразонами. Предложены эффективные методы синтеза комплексов Sn (IV) и выявлены факторы, определяющие их состав, строение, форму координированного лиганда и противомикробную активность.

**Ключевые слова:**  $SnCl_4$ , олово (IV), гидразиды, гидразоны, комплексы.

## 1. Введение

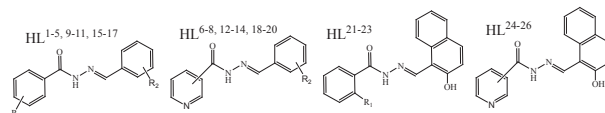
В докладе приведены результаты исследований в области координационной, супрамолекулярной и бионеорганической химии. Комплексы биоактивных металлов и гидразидов(гидразонов), обладают противомикробной, противоопухолевой и противовоспалительной активностью, что обусловлено наличием в их структуре аналога пептидной группы  $C(O)NH$ . Наиболее детально изучены комплексы с  $d$ -металлами. Подобная информация для высокозарядных биоактивных  $p$ -элементов была получена в рамках канд. дис. Н. В. Шматковой (научный рук. д. х. н., проф. И. И. Сейфуллина). Синтезировано ~ 40 новых комплексов  $GeCl_4$  с ароил- и пиридиноилгидразонами, выявлены особенности по сравнению с  $d$ -элементами и противовоспалительная активность. Биоактивность соединений олова (IV) (аналога Ge (IV)) и отсутствие сведений о комплексообразовании  $SnCl_4$  с этими лигандами определяют актуальность данного исследования. *Его цель:* расширение стереохимических представлений в области координационной химии  $p$ -элементов, а также необходимость понимания процессов в системах, до некоторой степени моделирующих биообъекты.

## 2. Постановка проблемы

Создание веществ, перспективных для применения в медицине на основе комплексов  $SnCl_4$  и гидразидов (гидразонов) невозможен без разработки теоретических и экспериментальных основ направленного синтеза структур, отвечающим этим условиям. В этом плане особенно важно совершенствование методов синтеза в зависимости от свойств изучаемых объектов, а также использование рычагов управления, которыми в данной работе служили: подбор лигандов, отличающихся наличием, природой и расположением заместителей, а также изменение условий синтеза и апробирование различных его вариантов.

## 3. Основная часть

**3.1. Анализ литературных данных по теме исследования.** В ходе исследования комплексообразования  $GeCl_4$  с гидразидами и соответствующими гидразонами HL<sup>1-26</sup> установлено, что из-за сольволиза  $GeCl_4$  в  $CH_3OH$  и  $CH_3CN$  комплексы с гидразидами и HL<sup>1-14</sup> не образуются. В бензоле образуются хелаты  $[GeCl_2(L^{10-14})_2]$  (I) с  $O_{(C-O)-N_{(CH=N)}}$ -координацией ( $L^-$ ) [1]:



HL<sup>1</sup>: R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup> = H; HL<sup>2</sup>: R<sup>1</sup> = 2-OH; HL<sup>3</sup>: R<sup>1</sup> = 2-NH<sub>2</sub>;  
HL<sup>4</sup>: R<sup>1</sup> = 3-NH<sub>2</sub>; HL<sup>5</sup>: R<sup>1</sup> = 4-NH<sub>2</sub>; HL<sup>6-8</sup>: 2-N, 3-N, 4-N;  
HL<sup>9</sup>: R<sup>2</sup> = 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H; HL<sup>10</sup>: R<sup>1</sup> = 2-OH;  
HL<sup>11</sup>: R<sup>1</sup> = 2-NH<sub>2</sub>; HL<sup>12-14</sup>: 2-N, 3-N, 4-N; H<sub>2</sub>L<sup>15</sup>: R<sup>2</sup> = 2-OH,  
R<sup>1</sup> = H; H<sub>2</sub>L<sup>16</sup>: R<sup>1</sup> = 2-OH; H<sub>2</sub>L<sup>17</sup>: R<sup>1</sup> = 2-NH<sub>2</sub>;  
H<sub>2</sub>L<sup>18-20</sup>: 2-N, 3-N, 4-N; H<sub>2</sub>L<sup>21-23</sup>: R<sup>1</sup> = H; R<sup>1</sup> = 2-OH;  
R<sup>1</sup> = 2-NH<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>L<sup>24-26</sup>: 2-N, 3-N, 4-N

При введении OH-группы в альдегидный фрагмент (H<sub>2</sub>L<sup>15-17</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>21-23</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>24-26</sup>) в  $CH_3OH$  и  $CH_3CN$  образуются  $[Ge(L)_2]$  (II) и  $[Ge(L^{17, 23, 24-26}HCl)_2]$  (III), при R<sup>1</sup> = -NH<sub>2</sub> и N<sub>py</sub> происходит протонирование, а (+) заряд нейтрализуют Cl<sup>-</sup> с однотипной  $O_{(C-O)-N_{(CH=N)-O(Ph)}}$ -координацией имидной формы L<sup>2-</sup> [1-5]. Состав комплексов удалось изменить при использовании H<sub>2</sub>L<sup>18</sup>-H<sub>2</sub>L<sup>20</sup>: в метаноле образуются  $[Ge(L^{18-20}HCl)_2]$  (IV) и  $[GeCl_2(CH_3OH)(L^{18, 19}HCl)]$  (V), с координацией по типу (III) и протонированным N<sub>py</sub> [1, 5]. В бензоле образуются комплексы типа (II), но при наличии вакантного атома азота, в смеси с H<sub>2</sub>L-HCl [1]. Особенностью является образование  $[Ge(HL^{20})Cl_3]2CH_3COCH_3$  (VI) с ионом  $GeCl_3^+$  и  $O_{(C-O)-N_{(CH=N)-O(Ph)}}$ -координацией кетонной формы HL<sup>-</sup> [1].

**3.2. Результаты исследований.** Установлено, что  $SnCl_4$  с гидразидами 2-R-бензойной (R-H, OH, NH<sub>2</sub>), 3-R-2-нафтойной и β-, γ-пиридинкарбоновых кислот в  $CH_3CN$  образует комплексы двух типов  $[SnCl_4(HL)]$  (VII) и  $[SnCl_4(LH)]$  (VIII) [5]. В них

реализуется узел  $\text{SnCl}_4\text{ON}$ , но различные координируемые формы гидразида: при наличии вакантного азотсодержащего заместителя ( $\text{N}_{\text{py}}$ ,  $\text{NH}_2$ ) имидная (**VIII**,  $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{-N}(\text{NH}_2)$ -координация), а в остальных — амидная ( $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{-N}(\text{NH}_2)$ ). В случае (**VIII**) (–) заряд делокализован по фрагменту  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , его компенсация происходит за счет протонирования атома ( $\text{N}_{\text{py}}$ ,  $\text{NH}_2$ ). В системах « $\text{HL}^{2-14} - \text{SnCl}_4$ » (**A**) образуются комплексы, в которых сохраняется закономерность формирования формы лиганда подобно (**VIII**): с  $\text{HL}^2 - [\text{SnCl}_4(\text{HL})]$  (**IX**,  $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})}\text{-N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ ), а с  $\text{HL}^{3-14} - [\text{SnCl}_4(\text{LH})]$  (**X**,  $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})}\text{-N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ ) [5–7]. В случае наличия двух атомов азота ( $\text{N}_{\text{py}}(\text{NH}_2)$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) протонируется только  $\text{N}_{\text{py}}(\text{NH}_2)$ . Введение  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы  $\text{H}_2\text{L}^{9-14}$  позволяет получать (**X**) из метанола. При введении  $\text{OH}$ -группы ( $\text{H}_2\text{L}^{15-17}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{21-23}$ ) дентатность лиганда увеличивается до трех — образуются  $[\text{SnCl}_3(\text{HL})]$  (**XI**) с амидной формой  $\text{HL}^- (\text{O}_{(\text{C}=\text{O})}\text{-N}_{(\text{CH}=\text{N})}\text{-O}(\text{Ph}))$  [8, 9]. При введении  $\text{NH}_2$ - ( $\text{H}_2\text{L}^{17, 23}$ ) или  $\text{N}_{\text{py}}$  ( $\text{H}_2\text{L}^{18-20}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{24-26}$ ) происходит протонирование, с изменением формы лиганда на имидную —  $[\text{SnCl}_3(\text{LH})]$  (**XII**) (заряд компенсируется аналогично (**VIII**, **X**)). С  $\text{H}_2\text{L}^{26}$  в смеси  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{OH} - [\text{H}_2\text{L}\cdot\text{H}]_2[\text{SnCl}_6]$  (**XIII**) [5]. Апробированы системы «гидразид —  $\text{SnCl}_4$  — альдегид» (**B**) и «комплексы (**VII**, **VIII**) — альдегид» (**B**) и выделены с 85–93 % (**B**) и 67–74 % (**B**) выходом **VIII**, **X**, **XII**. Комплексы **VII**, **IX**, **XI** целесообразно синтезировать из  $\text{HL}$  (**A**). **VII**–**XII** охарактеризованы термогравиметрическим, масс-спектрометрическим, рентгенофазовым и рентгено-структурным анализами (22 октаэдра), ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопией и квантово-химическими расчетами. Показано, что **VIII**–**XIII** подавляют на 80–100 % рост условно-патогенных бактерий [10, 11] и могут быть использованы как модификаторы активности липополисахаридов. Проведено сравнение комплексобразующей способности  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{GeCl}_4$  в ряду состав — структура — свойство, необходимое для поиска структур с определенной биоактивностью.

### Литература

- Сейфуллина И. И. Особенности комплексобразования тетрахлорида германия с азот- и кислородсодержащими амполидентатными лигандами [Текст] / И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова, Е. Э. Марцинко // Коорд. химия. — 2004. — Т. 30, № 3. — С. 228–234.
- Шматкова Н. В. Координационные соединения германия с хлорзамещенными бензоилгидразами салицилового альдегида [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, Т. Ф. Гудимович // Вопр. химии и хим. технологии. — 2003. — № 2. — С. 20–23.
- Галкин Б. М. Влияние на цитокинетический профиль комплексов германия (IV) с салицилальдегидами хлорбензойной та нитробензойной кислот на модели экспериментального запалення [Текст] / Б. М. Галкин, О. В. Никитин, И. И. Сейфуллина та ін. // Одеський медичний журнал. — 2008. — № 3(107). — С. 3–5.
- Шматкова Н. В. Квантово-химическое обоснование хелатов  $\text{Ge}$  (IV) с пиридиноилгидразами ароматических альдегидов [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, Л. Н. Огниченко и др. // Укр. хим. журнал. — 2009. — Т. 75. — № 3. — С. 19–24.
- Сейфуллина И. И. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиноил) гидразонов замещенных бенз-(1-нафт) альдегидов [Текст] / И. И. Сейфуллина, Н. В. Шматкова // Вісник ОНУ. — Одеса. — 2008. — Т. 13, № 2. — С. 5–26.
- Продукты взаимодействия  $\text{SnCl}_4$  с R-бензоилгидразами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз-) альдегидов в ацетонитриле [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, В. Г. Согомоян и др. // Вісник ОНУ. — 2010. — Т. 15, № 3. — С. 77–84.
- Шматкова Н. В. Продукты взаимодействия  $\text{SnCl}_4$  с нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил) гидразами бенз-(p-N,N-диметиламинобенз-) альдегидов в ацетонитриле [Текст] / Н. В. Шматкова, И. И. Сейфуллина, В. Г. Согомоян и др. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 5. — С. 101–105.
- Шматкова Н. В. Синтез, термическая устойчивость и строение комплексов олова (IV) с бензоил-(салицилоил) гидразами ароматических альдегидов [Текст] / Шматкова Н. В., Яловский Г. В., Сейфуллина И. И. и др. // Вісник ОНУ. — Одеса. — 2009. — Т. 13, № 12. — С. 65–72.
- Шматкова Н. В. Комплексы  $\text{Sn}$  (IV) с 2-нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил)-гидразами 2-гидроксиарилальдегидов [Текст] / Н. В. Шматкова, Г. В. Яловский, И. И. Сейфуллина и др. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 4. — С. 165–168.
- Шматкова Н. В. Вплив ізонікотиніолгідразонів 2-гідроксинафт-, 4-діметиламінобензальдегідів та їх комплексів зі  $\text{Sn}$  (IV) на ріст умовно-патогенних бактерій [Текст] / Н. В. Шматкова, О. Ю. Зінченко, І. Й. Сейфулліна та др. // Вісник ОНУ. — Одеса. — 2009. — Т. 14, № 12. — С. 154–162.
- Шматкова Н. В. Антибактеріальна активність ізонікотиніолгідразону салицилового альдегіду та його комплексів [Текст] / О. Ю. Зінченко, Н. В. Шматкова, Т. О. Філіпова та др. // Мікробіологія і біотехнологія. — 2009. — № 1(5). — С. 44–55.

### ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА СТАНУМА С ГИДРАЗИДАМИ ТА ГИДРАЗОНАМИ

Н. В. Шматкова

Узагальнено результати досліджень комплексотворення  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  з гідрозидами і гідразонами. Запропоновано ефективні методи синтезу комплексів  $\text{Sn}$  (IV) та виявлено чинники, що визначають їх склад, будову, форму координованого ліганду та протимікробну активність.

**Ключові слова:**  $\text{SnCl}_4$ , станум (IV), гідрозидами, гідразони, комплекси.

*Наталія Володимирівна Шматкова, доцент кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, тел.: (095) 289-43-48, e-mail: nshmatkova@ukr.net.*

### PRODUCTS OF COMPLEXFORMATION OF TIN TETRACHLORIDE WITH HYDRAZIDES AND HYDRAZONES

N. Shmatkova

The results of investigations of complexformation of  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  with hydrazides and hydrazones were generalized. An effective method of synthesis of complexes  $\text{Sn}$  (IV) was proposed and identified the factors that determine their composition, structure, ligands coordination form and antimicrobial activity.

**Keywords:**  $\text{SnCl}_4$ , tin (IV), hydrazides, hydrazones, complexes.

*Natalia Shmatkova, assistant professor of Department of general chemistry and polymers of I. I. Mechnikov Odessa National University, tel.: (095) 289-43-48, e-mail: nshmatkova@ukr.net.*