

Н.В.Шматкова, И.И.Сейфуллина, О.Ю.Зинченко

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ХЕЛАТОВ SnCl_4 С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Взаимодействием SnCl_4 с пиридиноилгидразонами бензойного (α -HPb, β -HNb, γ -HIb) и диметиламинобензойного (α -HPdb, β -HNdb, γ -HIdb) альдегидов в ацетонитриле синтезированы комплексы $[\text{SnCl}_4(\text{Pb}\cdot\text{H})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Nb}\cdot\text{H})]$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib}\cdot\text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Pdb}\cdot\text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{Ndb}\cdot\text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (VI). Показана возможность их получения спонтанной самосборкой из систем гидразид— SnCl_4 —альдегид— CH_3CN . Термолиз соединений I–VI начинается дегидрохлорированием и сопровождается деструкцией, которая для IV–VI протекает при более высокой температуре 310–340 °С. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в соединениях I–VI гидразоны связываются $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}=\text{N})$ — бидентатно-циклически. Координация лигандов в имидной форме является следствием протонирования (HN^+_{py}) вакантного атома азота в гидразидном (N_{py}) фрагменте их молекул. За счет этого происходит компенсация отрицательного заряда, возникающего на координационном узле SnCl_4ON . Исследовано влияние HNdb, HIdb и V, VI на рост тест-штаммов условно-патогенных бактерий и обнаружено высокое ингибирующее действие комплексов на культуры *M. luteus*, *B. subtilis*, *P. vulgaris*.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к исследованию комплексных соединений биологически важных металлов с N,O-донорными лигандами, в частности с гидразонами, которые характеризуются разнообразием свойств (противомикробных, противоопухолевых, противовоспалительных, противогрибковых и т.д. [1, 2]), обусловлен как необходимостью решения ряда практических задач, так и настоятельной потребностью детального понимания процессов в системах, до некоторой степени моделирующих биологические объекты [3–5]. Гидразоны характеризуются своеобразным координационно-химическим поведением. Их молекулы содержат группировку $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ – (аналог пептидной группы) [5], а также дополнительные донорные центры, благодаря чему способны проявлять различную дентатность, менять способ координации и образовывать амидную (имидную) таутомерные формы с фиксацией при комплексообразовании одной из них в зависимости от условий проведения реакции [6]. Несмотря на то, что к настоящему времени получено большое число комплексов с гидразонами, исследования в данной области не теряют актуальности и сейчас, так как установленные закономерности относятся в основном к *d*-металлам [7, 8], а для *p*-элементов носят отрывочный характер [8]. Проведенные нами исследова-

ния на примере тетрахлорида германия в значительной мере восполнили этот пробел информацией о комплексах ароил- и пиридиноилгидразонов ароматических альдегидов (~35) с различными координационными узлами — $\text{GeCl}_2\text{O}_2\text{N}_2$, GeO_4N_2 , $\text{GeCl}_2\text{O}_3\text{N}$, $\text{GeCl}_3\text{O}_2\text{N}$ [9–13]. Работа в этом направлении продолжается нами на примере SnCl_4 [14–18]. Следует отметить, что в литературе ранее были описаны только молекулярные хелаты SnCl_4 с пиридиноилгидразонами, полученные в апротонной среде (хлороформ) [8]. В частности, было показано, что пиридиноилгидразоны ацетона в зависимости от положения N_{py} в их молекуле координируются к олову либо монодентатно через N_{py} (β -, γ -положение) либо бидентатно: $\text{N}_{py}\text{—O}_{\text{C}=\text{O}}$ (α -) и $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}\text{—N}_{\text{CH}=\text{N}}$ (β -, γ -) [19].

В качестве объектов исследования нами были взяты пиридиноилгидразоны бензойного и 4-диметиламинобензойного альдегидов. Их выбор позволял проследить влияние положения заместителя (α -, β -, γ - N_{py}) и наличия 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) соответственно в гидразидном и альдегидном фрагментах их молекул на состав, строение комплексов и координируемую форму лиганда, в том числе и при наличии двух азотсодержащих заместителей. Отсутствие данных о принципиальной возможности выделения комплексов оло-

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа и выход комплексов I–VI

Соединение	Брутто-формула	Найдено/вычислено, %					Выход, %	Цвет комплекса
		C	H	N	Cl	Sn		
I	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ OSnCl ₄	32.15/32.13	2.31/2.26	8.67/8.65	29.22/29.23	24.52/24.43	66.0	Желтый
II	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ OSnCl ₄	32.17/32.13	2.28/2.26	8.66/8.65	29.27/29.23	24.49/24.43	65.2	Светло-желтый
III	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ OSnCl ₄	32.11/32.13	2.24/2.26	8.70/8.65	29.19/29.23	24.47/24.43	75.9	Светло-желтый
IV	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ OSnCl ₄	34.08/34.05	3.07/3.03	10.62/10.59	26.84/26.86	22.52/22.45	84.3	Светло-бордовый
V	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ OSnCl ₄	34.10/34.05	3.01/3.03	10.53/10.59	26.81/26.86	22.49/22.45	67.6	Ярко-оранжевый
VI	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ OSnCl ₄ ·CH ₃ CN	35.87/35.83	3.31/3.33	12.31/12.28	24.84/24.82	20.72/20.83	80.8	Бордово-коричневый

ва (IV) с гидразонами темплатной конденсацией побудило нас также для примера исследовать системы SnCl₄—гидразид изоникотиновой кислоты—бензальдегид (1), диметиламинобензальдегид (2)—ацетонитрил и сравнить, таким образом, два разных метода синтеза рассматриваемых координационных соединений тетрахлорида олова. Целью данной работы было также провести исследование антибактериальной активности гидразонов и их комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали SnCl₄ ос.ч. (ρ = 2.03 г/мл), гидразиды пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот ч., бензойный и 4-диметиламинобензойный альдегиды ч.д.а., органические растворители ос.ч. Синтез α-, β-, γ-пиридиноилгидразонов бензойного (α-HPb, β-HNb, γ-HIb) и 4-диметиламинобензойного (α-HPdb, β-HNdb, γ-HIdb) альдегидов проводили реакцией конденсации гидразидов соответствующих кислот с эквимолярным количеством бенз- и 4-диметиламинобензальдегидов в этаноле по общей методике [1], а затем перекристаллизовывали из ацетонитрила. Их чистоту контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в элюенте хлороформ : метанол = 20:1. Выход (%) и *t*_{пл} (°C) соответствуют: HPb – 83(190); HNb – 77 (148); HIb – 88(202), HPdb – 91(200); HNdb – 92 (135); HIdb – 90(206).

Комплексы [SnCl₄(Pb·H)] (I), [SnCl₄(Nb·H)] (II), [SnCl₄(Ib·H)] (III), [SnCl₄(Pdb·H)] (IV), [SnCl₄(Ndb·H)] (V), [SnCl₄(Idb·H)]·CH₃CN (VI) синтезировали прибавлением эквимолярного количества SnCl₄ к насыщенным (*V*_{р-ля} = 10—20 мл)

при температуре кипения ацетонитрильным раствором 0.001 моль соответствующего лиганда. При этом в случае I, III, VI практически сразу наблюдалось выпадение окрашенных осадков, а для выделения остальных комплексов растворы выдерживали при 50—60 °C до начала кристаллизации (5—10 мин), а затем оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре для полноты осаждения. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали ацетонитрилом (I, III–VI), диэтиловым эфиром (II) и сушили при 80 °C до постоянной массы. Результаты элементного анализа и выход комплексов I–VI представлены в табл. 1.

Комплексы III, VI были также получены прибавлением к горячим взвесям 2·10⁻³ моль гидразида изоникотиновой кислоты в 10 мл ацетонитрила эквимолярных количеств SnCl₄, а затем, к полученным растворам, соответствующего альдегида. Образующиеся осадки III (после кипячения с обратным холодильником до начала кристаллизации) и VI (практически сразу) выдерживали при 50 °C не более 10 мин, а затем отделяли горячими и обрабатывали аналогично ранее приведенной методике. Выход 64.8 и 85.9 % соответственно.

Элементный анализ выполняли на полуавтоматическом СНН-анализаторе, хлор определяли меркурометрически [20], олово — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на приборе Optima-2100 DV фирмы Perkin-Elmer. Удельную электропроводность 10⁻³ М растворов соединений из-

меряли в ДМФА на кондуктометре Эксперт-002 при 25 °С, тип электролита определяли в соответствии с таблицами [21]. ИК-спектры поглощения (4000—400 см⁻¹) лигандов и комплексов, таблетированных с КВг, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, а масс-спектры — на приборе MX-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220 °С. Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе Q-1500 D Paulik–Paulik–Erdely в воздушной среде в интервале 20—1000 °С (скорость нагревания — 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ — 1/5 максимальной, эталон — Al₂O₃, держатель образца — платиновый тигель без крышки). Навеска вещества 80 мг. В качестве тест-микроорганизмов использовали штаммы бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Micrococcus luteus* ATCC 4698, *Proteus vulgaris* ATCC 6896, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, полученные из музея культур микроорганизмов Института эпидемиологии и инфекционных болезней им. Л.В. Громашевского АМН Украины. Методика проведения эксперимента описана в работе [18]. Для определения антибактериальной активности готовили рабочие растворы, содержащие по 5.0, 2.5 и 1.25 мг каждого вещества в 1 мл диметилсульфоксида. В опытные пробирки отбирали по 20 мкл рабочих растворов и доводили объем до 1 мл жидкой средой Гисса с глюкозой без индикатора Андреде (конечная концентрация соединений в среде составляла 25, 50 и 100 мкг/мл). Интенсивность роста тест-штаммов определяли по оптической плотности культуры, которую измеряли на спектрофотометре Spekol-10 при длине волны 540 нм (контроль — культуры микроорганизмов, параллельно выращенные в среде Гисса, не содержащей исследованных веществ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Установлено, что при взаимодействии SnCl₄ с пиридиноилгидразами бензойного и 4-диметиламинбензойного альдегидов в ацетонитриле независимо от гидразидного и альдегидного фрагментов их молекул, в соответствии с результатами элементного анализа (табл. 1), образуются комплексы с одинаковым мольным соотношением Sn : гидразон : Cl = 1:1:4. Состав соединений, полученных темплатной конденсацией из систем гидразид изоникотиновой кислоты—SnCl₄—альде-

гид оказался аналогичным комплексам III, VI. Однако если выход комплекса VI повысился на 6 %, что, в связи с отсутствием необходимости предварительного синтеза гидразона, является преимуществом, то выход III понизился на 14 % из-за протекания побочной реакции комплексообразования SnCl₄ с гидразидом. Соединения хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, средне — в метаноле, ацетонитриле (только I–III) и практически не растворимы в эфире, нитробензоле.

В растворе ДМФА комплексы I–VI со временем подвергаются сольволизу: значения их λ сначала находятся в пределах 55–60 (I–III), 52–57 (IV–VI), а затем в течение 24–48 ч достигают значений 79.3–83.7 (I–III), 76.4–79.6 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ (IV–VI), характерных для двухионных электролитов в соответствии с пределами $\lambda = 65–90$ Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Таким образом, с учетом состава I–VI, их можно отнести к разнолигандным комплексам и приписать им следующие формулы: [SnCl₄(Pb·H)] (I), [SnCl₄(Nb·H)] (II), [SnCl₄(Ib·H)] (III), [SnCl₄(Pdb·H)] (IV), [SnCl₄(Ndb·H)] (V), [SnCl₄(Idb·H)]·CH₃CN (VI). Сольватный состав (VI) был определен его изотермическим закаливанием при t_{\max} первого эндо-эффекта (230 °С) по ДТА, зафиксированного на термогравиграмме (табл. 2). Убыль массы при этом (8.2 %) практически совпадала с рассчитанной Δm по ТГ соответствующего эффекта, а содержание хлора (26.85 %) и олова (22.43 %) в образующемся продукте по сравнению с исходным комплексом (табл. 1) увеличивалось и совпадало с вычисленным для [SnCl₄(Idb·H)]. Следовательно, до этой достаточно высокой температуры комплекс VI устойчив, основному процессу термораспада предшествует десольватация.

Анализ термогравиграмм комплексов показал, что, несмотря на одинаковый состав, характер их термолиза в зависимости от положения пиридинового атома азота и альдегидного фрагмента (I–III и IV–VI) несколько меняется (табл. 2). Так, термолиз соединений I–III протекает в три стадии. Первая начинается при 260 (I), 320 (II) и 280 °С (III), сопровождается эндо-эффектом, который характеризуется разной убылью массы по ТГ (74 (I), 52 (II) и 10 % (III)), причем только для III наблюдается термически стабильный участок после первого эффекта. Результаты закаливания соединения III при температу-

Т а б л и ц а 2

Исследование термической устойчивости комплексов I–VI

Соединение	ΔT (t_{\max} , °C) $\uparrow\downarrow$	Δm	SnO ₂ теор	SnO ₂ практ
		(ТГ)		
[SnCl ₄ (Pb·H)] (I)	260–420 (340 \downarrow)	77	31.0	0
	420–650 (620 \uparrow)	17		
	650–850 (820 \uparrow)	6		
[SnCl ₄ (Nb·H)] (II)	320–380 (370 \downarrow)	52	31.0	24.0
	380–620 (570 \uparrow)	20		
	620–800 (770 \uparrow)	4		
[SnCl ₄ (Ib·H)] (III)	280–340 (330 \downarrow)	10	31.0	12.0
	390–490 (480 $\downarrow\uparrow$)	74		
	490–620 (560 \uparrow)	4		
[SnCl ₄ (Pdb·H)] (IV)	310–455 (330 $\downarrow\uparrow$)	30	28.5	28.0
	455–680 (480 \uparrow , 600 \uparrow)	42		
[SnCl ₄ (Ndb·H)] (V)	340–420 (350 $\downarrow\uparrow$, 410 \uparrow)	40	28.5	18.0
	430–670 (610 \downarrow)	42		
[SnCl ₄ (Idb·H)]·CH ₃ CN (VI)	163–235 (230 \downarrow)	8	26.5	28.0
	320–420 (350 $\downarrow\uparrow$, 410 \downarrow)	32		
	430–680 (640 \uparrow)	32		

ре максимума эффекта (330 °C), убыль массы (8.3 %) и состав образующегося продукта свидетельствовали о том, что при этом удаляется 1 моль хлороводорода (найден Cl(Sn): 22.7(26.2); вычислено Cl(Sn): 23.7(26.4) для [SnCl₃(Ib)]. В отличие от III, с учетом большой убыли массы, дегидрохлорирование I и II сопровождается деградацией и в интервале 380–650 °C сопровождается экзо-эффектом с убылью массы 17–20 %. Комплекс III в интервале 390–490 °C теряет 74 % массы, при этом процесс сопровождается эндо-эффектом, переходящим в экзо-эффект. Последняя стадия термолита комплексов I–III протекает однотипно и характеризуется экзо-эффектом с незначительной убылью массы. Термолит IV–VI начинается при более высокой температуре в интервале 310–450 °C и, в отличие от I–III, протекает однотипно в две стадии с практически равной убылью массы по ТГ. Результаты элементного анализа продуктов закалки V, VI при 410 °C показали отсутствие хлора, что свидетельствует об удалении всех хлоридных ионов на первом этапе. Процесс, вероятно, сопровож-

дается окислением, на что указывает экзо-эффект, сопровождающий эндо-эффект. Выгорание органической части молекулы протекает в интервале температур 450–680 °C и заканчивается образованием SnO₂, масса которого меньше теоретически вычисленной только для V (10 %). В отличие от IV–VI эта разница для II, III составляет 7 и 12 %, а для I — 31 % (табл. 2). Следовательно, термолит этих комплексов сопровождается удалением летучих оловосодержащих частиц. В масс-спектрах комплексов присутствуют пики ионов с m/z 36 [H-CI]⁺ и комплексных частиц [¹²⁰SnCl₃(L)]⁺, где [L] — соответствующий гидразон. Наличие однотипных частиц свидетельствует об одинаковом способе связывания лигандов в комплексах I–VI. Его определение проводили сравнением со-

ответствующих ИК-спектров с использованием литературных данных [8, 22, 23].

В ИК-спектрах комплексов в высокочастотной области отсутствуют частоты колебаний $\nu(\text{NH})$, а в области 1700–1600 см⁻¹ — $\nu(\text{C}=\text{O})$ и наблюдаются только две полосы поглощения при 1615–1620 и 1605–1600 см⁻¹, которые можно идентифицировать как частоты $\nu(\text{CH}=\text{N})$, смещенные на 8–10 см⁻¹ по сравнению с гидразонами, и $\nu(\text{C}=\text{C})$ кольца. Эти изменения, с учетом наличия в спектрах I–VI новых частот $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ при 585–570 см⁻¹, свидетельствуют о том, что при комплексообразовании произошло смещение амидной таутомерной формы лиганда в сторону имидольной с последующим ее депротонированием за счет образования связи Sn–O [8, 22]. Частоты колебаний $\sigma(\text{NCO})$ в ИК-спектрах I–VI по сравнению с гидразонами изменяются (смещаются в низкочастотную область и расщепляются на 1544–1540 и 1520–1518 см⁻¹), что также может быть интерпретировано как результат координации к олову. Замыкание цикла происходит через азометиновый атом азота, о чем свидетель-

Т а б л и ц а 3

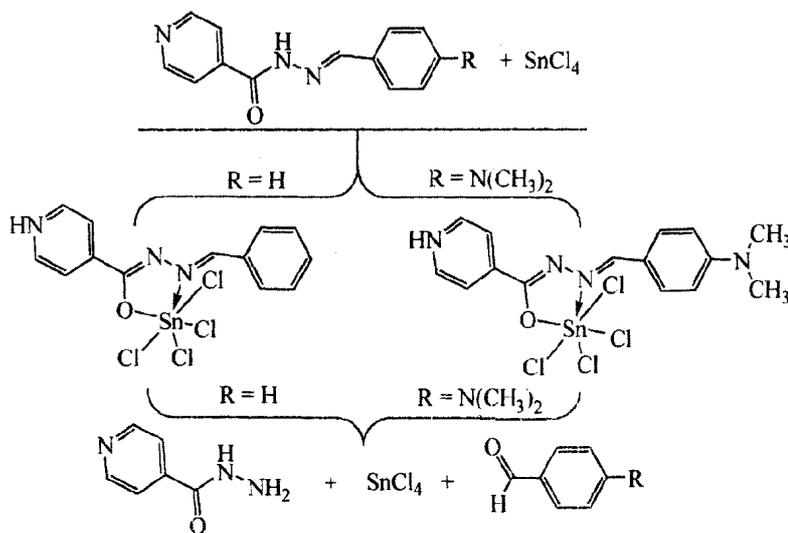
Концентрация исследуемых соединений, которая вызывает максимальное ингибирование роста тест-штаммов

Соединение	Максимальное ингибирование роста (%) / концентрация (мкг/мл)					
	<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>M. luteus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>P. aeruginosa</i>
HNdb	30.7/25	87.4/50	49.4/100	32.9/100	98.5/100	38.8/25
[SnCl ₄ (Ndb-H)] (V)	39/100	100/100	96.2/50	22.6/100	100/100	88.9/100
HIdb	21.6/25	93.2/25	63.1/100	20.3/100	100/25	20.8/100
[SnCl ₄ (Idb-H)] (VI)	34.2/100	100/100	97.8/25	12.5/100	100/100	54.6/100

ствует появление в ИК-спектрах комплексов полос Sn←N при 478—470 см⁻¹ [8, 23] и энергетическая выгодность циклообразования. Следует отметить, что в ИК-спектрах гидразонов присутствуют две интенсивные полосы при 1366 и 1288 см⁻¹, а в этой же области для комплексов — четыре. Например, в спектре соединения III наиболее сильная полоса — 1382 см⁻¹ (ν(C—O)) и средней интенсивности 1337, 1315 и 1303 см⁻¹, что, по всей вероятности, можно связать с изменением частот деформационных колебаний σ(HCN), σ(NNC) центрального фрагмента молекулы лиганда, также, как и σ(NCO), ответственных за образование пятичленного хелатного цикла [21].

С учетом данного способа связывания, результатов элементного анализа и измерения электропроводности следовало ожидать, что в комплексах I, II на координационном узле олова (SnCl₄ON) формируется отрицательный заряд. Так как в молекулах пиридиноилгидразонов бензальдегида имеется один высокоосновный пиридиновый атом азота, можно предположить, что за счет его протонирования и происходит компенсация отрицательного заряда в комплексах I—III. Подобное было обнаружено в структуре комплекса с изоникотиноилгидразоном салицилового альдегида [24]. Несмотря на то, что в IV—VI в составе молекул гидразонов диметиламинбензальдегида присутствуют два вакантных атома азота — N_{py} и -N(CH₃)₂, протонируется именно пиридиновый. В пользу этого свидетельствует одинаковое смещение в вы-

сокочастотную область на 9—14 см⁻¹ частот колебаний пиридинового кольца в спектрах всех комплексов по сравнению с гидразонами (δ_{py} = 995, 618, 405 см⁻¹). Таким образом, на основании совокупности полученных данных можно заключить, что независимо от варианта синтеза, образуются комплексы одинакового строения, что показано на примере HIb и HIdb:



Выход готового продукта выше в случае спонтанной самосборки, если темплатной конденсации подвергаются реагенты, в молекулах которых присутствует функциональная группа с сильным +M-эффектом, подобная диметиламинной.

На примере никотиноил- и изоникотиноилгидразонов 4-диметиламинобензальдегидов и соответствующих комплексов олова [SnCl₃(Idb-H)] (V) и десольватированного [SnCl₃(Idb-H)] (VI) проведено исследование их влияния на рост ус-

ловно-патогенних бактерій в залежності від концентрації (25, 50, 100 мкг/мл) (табл. 3). В результаті аналізу спектра і ефективності антимікробного дії вказаних гідразонів і їх комплексів були виявлені наступні закономірності:

– специфіку їх впливу на ріст умовно-патогенних бактерій визначають індивідуальні особливості складу і будови кожного з них, а також біологічні властивості використовуваних штамів; залежність інгібування росту окремих бактерій при збільшенні концентрації носить складний характер;

– протимікробна дія комплексів в основному вище, ніж у вихідних гідразонів; практично повне інгібування росту спостерігалося в разі культур *M. luteus*, *B. subtilis*, спорообразующего мікроорганізму, що володіє високою стійкістю до несприятливих факторів середовища, *P. vulgaris*, відомого своєю резистентністю до широкого кола антимікробних засобів [25], а також *P. aeruginosa* (комплекс V), яка на сьогоднішній день проявляє найбільший рівень резистентності до існуючих антимікробних препаратів серед збудителів внутрішньобільничних інфекцій [26].

Отримані дані свідчать про те, що досліджені комплекси проявляють синергізм дії олова (IV) і гідразонів, а модуляція їх молекулярної будови зміною положення азоту (α -, β -, γ -), а також введенням диметиламіногрупи в альдегідний фрагмент — перспективний підхід до створення нового покоління антимікробних препаратів.

РЕЗЮМЕ. Двома методами: поступовим (взаємодія SnCl_4 з гідразоном, попередньо отриманим конденсацією відповідних гідразиду і ароматичного альдегіду) і спонтанною самозбіркою з систем SnCl_4 —гідразид—альдегід— CH_3CN вперше отримано комплекси $[\text{SnCl}_4(\text{Pb}\cdot\text{H})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Nb}\cdot\text{H})]$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib}\cdot\text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Pdb}\cdot\text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{Ndb}\cdot\text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (VI) з $\text{O}_{\text{C-O}}-\text{N}_{\text{CH=N}}$ координацією гідразону. Встановлено, що сполуки I–VI відносяться до незвичайного типу цвіттер-іонних молекулярних хелатів з координаційним вузлом SnCl_4ON , негативний заряд якого компенсується за рахунок протонування вакантного N_{py} . Досліджено термічну стійкість комплексів I–VI. Показано, що вони

проявляють антимікробну дію по відношенню до ряду тест-штамів умовно-патогенних бактерій.

SUMMARY. Two methods: stepwise (interaction of SnCl_4 with hydrazone, previously obtained by condensation of the corresponding hydrazide and aromatic aldehyde) and the spontaneous self-assembly of the systems SnCl_4 —hydrazide—aldehyde— CH_3CN first obtained complexes $[\text{SnCl}_4(\text{Pb}\cdot\text{H})]$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Nb}\cdot\text{H})]$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib}\cdot\text{H})]$ (III), $[\text{SnCl}_4(\text{Pdb}\cdot\text{H})]$ (IV), $[\text{SnCl}_4(\text{Ndb}\cdot\text{H})]$ (V), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb}\cdot\text{H})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (VI) with the $\text{O}_{\text{C-O}}-\text{N}_{\text{CH=N}}$ coordination of the hydrazone. Established that they belong to an unusual type of zwitterionic molecular chelates with coordination node SnCl_4ON , negative charge is compensated by the protonation vacant N_{py} . Thermal stability of complexes I–VI was investigated. It is shown that they exhibit antimicrobial activity against a number of test strains of opportunistic bacteria.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gunjan J., Kumawat L. // Int. J. Pharm. Sci. Res. -2011. -2, № 9. -P. 2408—2412.
2. Rollas S., Guniz Kucukguzel S. // Molecules. -2007. -12, № 8. -P. 1910—1939.
3. Кутаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
4. Singh R.B., Jain P., Singh R.P. // Talanta. -1982. -29, № 2. -P. 77—84.
5. Зеленяк К.Н. // Сорос. образоват. журн. -1996. -№ 12. -С. 41—46.
6. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. -Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000.
7. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами / Под ред. А.Ю.Цивадзе. -М.: Наука, 1990.
8. Dutta R.L., Hossain Md. Munkir. // J. Sci. Ind. Res. -1985. -44. -P. 635—674.
9. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2001. -46, № 8. -С. 1282—1289.
10. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Там же. -2004. -49, № 3. -С. 401—407.
11. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Марцинко Е.Э. // Координац. химия. -2004. -30, № 3. -С. 228—234.
12. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Ткаченко В.Н. // Вопр. химии и хим. технологии. -2004. -№ 6. -С. 33—37.
13. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Огниченко Л.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 3. -С. 19—24.
14. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. -2010. -15, №.3. -С. 77—84.
15. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г. // Вопр. химии и хим. технологии. -2011. -№ 5. -С. 101—105.

-
16. Шматкова Н.В., Яловский Г.В., Сейфуллина И.И. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. -2009. -**13**, № 12. -С. 65—72.
 17. Шматкова Н.В., Яловский Г.В., Сейфуллина И.И. // Вопр. химии и хим. технологии. -2009. -№ 4. -С. 165—168.
 18. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філіпова Т.О. та ін. // Мікробіологія і біотехнологія. -2009. -№ 1, вип. 5. -С. 49—55.
 19. Aggarwal R.C., Varaprasada R.D. // Inorg. Nucl. Chem. -1981. -**43**. -Р. 1922—1926.
 20. Cheng F.W. // Microchem. J. -1959. -**24**, № 6. -Р. 989—991.
 21. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -№ 7. -Р. 81—122.
 22. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
 23. Min Hong, Han-Dong Yin, Shao-Wen Chen, Da-Qi Wang // J. Organomet. Chem. -2010. -**695**, № 5. -Р. 653—662.
 24. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Shishkin O.V., Zubatiuk R.I. // XV-th Intern. Conf. "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". -Chisinau, Moldova. -2006. -Р. 178.
 25. Страчунский Л.С., Решедько Г.К., Стецюк О.У. и др. // Клин. микробиология и антимикроб. химиотерапия. -2003. -№ 5. -С. 35—46.
 26. Yang Y.J., Livermore D.M. // Antimicrob. Agents Chemotherapy. -1988. -**32**, № 9. -Р. 1385—1391.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 21.11.2012