

УДК 541.49: 546.814. 131 + 547.288.3

Н. В. Шматкова¹, И. И. Сейфуллина¹, А. Н. Морозов²¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
Факультет химии и фармации, кафедра общей химии и полимеров
Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина²Южный федеральный университет,
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7,
e-mail: nshmatkova@ukr.net**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ МОНО-, БИЯДЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ Sn(IV) С ДИГИДРАЗОНАМИ
АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ**

Взаимодействием SnCl_4 с продуктами конденсации дигидразидов щавелевой, терефталевой, малоновой кислот (отличаются составом спейсера ($X=O$, $-C_6H_4-$, $-CH_2-$ соответственно) и R- бензойных альдегидов ($R=H$, 2-ОН, 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) в ацетонитриле синтезированы комплексы с дигидразонами. Методами элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии и ИК спектроскопии установлен их состав и предложено строение; Выявлены факторы, определяющие проявляемую лигандами дентатность (би, тетра, гекса-) и их таутомерную форму в моно- и биядерных комплексах Sn(IV) разных типов (молекулярных хелатов, цвиттер-ионных и внутрикомплексных), а также на состав и заряд их координационных узлов: $\{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}$, $\{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}^{2-}$, $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$, $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^{2-}$ и $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$.

Ключевые слова: олово(IV), дигидразид, дигидразоны ароматических альдегидов, моно- и биядерные комплексы

Дигидразоны – продукты конденсации дигидразидов дикарбоновых кислот и ароматических альдегидов, благодаря наличию в их молекулах удвоенного, по сравнению с соответствующими гидразонами, числа хелатирующих центров, разделенных спейсером (X), перспективны в плане получения на их основе биядерных комплексов различных металлов [1-17].

К настоящему времени их лигандные свойства, в основном, исследованы на примере комплексов дигидразонов 2-ОН-арилальдегидов с d-металлами. Они, как правило, выполняют O_4N_2 – мостиковую бис-тридентатную функцию за счет $\text{O}_{\text{C=O}}/\text{O}_{\text{C-O}}-\text{N}_{\text{CH=N}}-\text{O}_{\text{Ph}}/\text{OH}_{\text{Ph}}$ координации кетонной / енольной форм каждой ветки лиганда к атомам металлов в составе биядерных комплексов. При отсутствии связывания с карбонильными атомами кислорода проявляемая дигидразоном дентатность уменьшается до четырех (O_2N_2 , $\text{N}_{\text{CH=N}}-\text{O}_{\text{Ph}}$ -координация). Его таутомерная форма и тип образующихся комплексов (моно- и биядерные) изменяются в зависимости от электронного строения комплексообразователя, аниона его соли, pH среды, а также состава спейсера (стереохимически жесткий $X = (-C_6H_4-)$ – основная причина формирования биядерных комплексов, а подвижный $X = (-CH_2-)_n$ позволяет получать как моно-, так и биядерные). Указанные закономерности нельзя распространить на особенности комплексообразования этих лигандов с p-металлами, информация о которых весьма ограничена.

Следует отметить, что недостаток данных о комплексах высокозарядных биологически активных ионов (Ge^{4+} , Sn^{4+}) с ароилгидразонами ароматических аль-

дегидов в значительной мере был восполнен в результате систематических исследований, проводимых на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова в последние годы. Впервые синтезирован широкий ряд разнообразных по составу, строению и фармакологическому действию гидразонных металлохелатов германия(IV) [18-24] и олова(IV) [19-37]. Все они были получены с использованием тетрахлоридов германия и олова.

В этот же период китайскими исследователями взаимодействием R_2SnCl_2 с продуктами конденсации дигидразида терефталевой кислоты ($X = -C_6H_4-$) и 2-ОН-бенз- (3-ОСН₃-2-ОН-бенз-, 2-ОН-1-нафт-) альдегидов был синтезирован ряд биядерных комплексов [38] с мольным соотношением Sn : терефталоилдигидразоны = 2 : 1 и $O_{C=O}-N_{CH=N}-O_{Ph}$ бис-тридентантно циклической координацией лигандов (рис. 1).

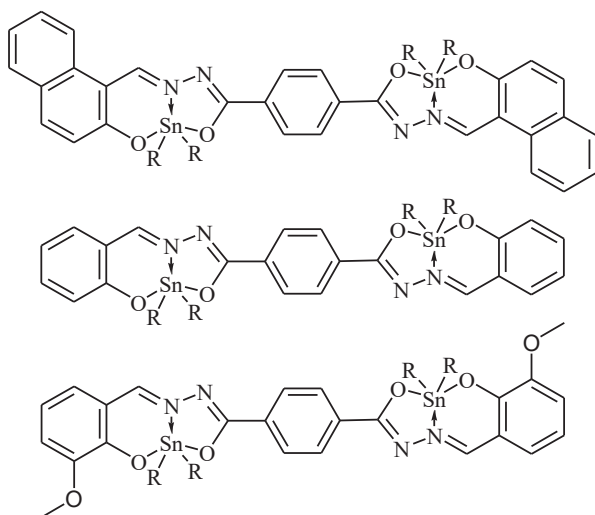


Рис. 1. Схема строения биядерных комплексов дихлородиорганолова(IV)

Fig. 1. Scheme of the structure of binuclear dichlorodiorganotin(IV) complexes

Полиэдры двух пятикоординированных атомов олова (рис. 1) представляют собой тригональные бипирамиды, искажение которых, по мнению авторов, вызвано жесткостью хелатных колец и большим ковалентным радиусом олова(IV). Замена спейсера (X) в молекулах терефталоилдигидразонов (стереохимически жесткого $-C_6H_4-$ на гибкий $-CH_2-$) не вызывает изменения состава и строения комплексов Sn(IV) с малоноилдигидразонами аналогичных альдегидов [39].

Это определило направление наших дальнейших исследований, цель которых: синтезировать комплексы олова(IV) с дигидразонами R-бензойных альдегидов, молекулы которых отличаются наличием и составом спейсера (X) в дигидразидном фрагменте, а также заместителем (R) в альдегидном, определить состав, строение образующихся комплексов и выявить факторы, оказывающие на них влияние.

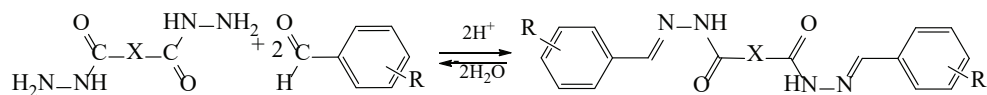
Для достижения указанной цели в качестве исходных реагентов для синтеза дигидразонов были выбраны дигидразиды щавелевой ($X = O$), терефталевой ($X = C_6H_4$), малоновой ($X = CH_2$) кислот и R-бензойные альдегиды ($R = H, 4-N(CH_3)_2, 2-OH$).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использованы $SnCl_4$ «осч» ($\rho=2,03$ г/мл), R-бензальдегиды ($R = H, 4-N(CH_3)_2, 2-OH$) «чда», дигидразиды щавелевой (H_2Ox), терефталевой (H_2Tf) и малоновой кислот (H_2Mal) «ч», органические растворители «ч». В выделенных соединениях хлор определяли меркурометрически [40], олово – комплексонометрическим титрованием [41], углерод, водород и азот на CHN анализаторе Flash EA 1112. Сольватный состав комплексов определяли изотермическим выдерживанием образцов при температуре начала первых эндоэффектов, определенных по кривой ДТА на их дериватограммах, с последующим элементным анализом образовавшихся продуктов.

Термогравиметрические исследования проведены на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин. Навеска вещества 80 мг, держатель образца – платиновый тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия. *Удельное сопротивление* $10^{-3}M$ растворов измеряли в ДМФА с помощью цифрового измерителя «Экономикс – эксперт», тип электролита определяли в соответствии с [42]. *Масс-спектры* гидразонов записывали на приборе МХ-1321 с прямым вводом пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ, температура источника 220 °С. *ИК спектры* поглощения ($4000 - 400\text{см}^{-1}$) лигандов и комплексов, таблетированных с KBr, записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

Оксалоил-, малonoил- и терефталoилдигидразоны синтезированы по предварительно разработанным методикам реакцией конденсации дигидразидов кислот с R- бензойными альдегидами ($R = H, 4-N(CH_3)_2, 2-OH$) (схема) прибавлением к горячему насыщенному раствору $3 \cdot 10^{-3}$ моль дигидразида малоновой кислоты в метаноле и взвеси остальных дигидразидов ($3 \cdot 10^{-3}$ моль в 100 мл растворителя) $6,5 \cdot 10^{-3}$ моль соответствующего альдегида (в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты); смеси кипятили с обратным холодильником до образования и полноты осаждения новых осадков (35 мин в случае малonoил- и 2 часа для остальных дигидразонов); полученные соединения отделяли из горячих растворов, промывали метанолом и сушили при 80 °С.



Схема

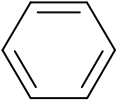
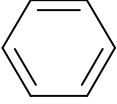
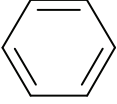
Чистоту дигидразонов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в элюенте хлороформ : метанол = 10 : 1. Индивидуальность подтверждали по наличию пиков молекулярных ионов в масс-спектрах и T плавления. Выход и характеристика представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условные сокращения, идентификация и выход дигидразонов

Table 1

Conditional abbreviations, identification and yield of dihydrazones

Обозначение	Спейсер (X)	R	[M] ⁺	Брутто-формула	Выход, %	T _{пл.} , °C
оксалоилдигидразоны R-бензойных альдегидов						
H ₂ Oxb	---	H	[294] ⁺	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	76	324
H ₂ Oxdb	---	4-N(CH ₃) ₂	[380] ⁺	C ₂₀ H ₂₄ N ₆ O ₂	60,5	111
H ₄ OxS	---	2-OH	[326] ⁺	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄	87	304
терефталоилдигидразоны R-бензойных альдегидов						
H ₂ Tfb		H	[370] ⁺	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂	63,7	285
H ₂ Tfdb		4-N(CH ₃) ₂	[456] ⁺	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₂	45,9	290
H ₄ TfS		2-OH	[402] ⁺	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄	40	302
малоноилдигидразоны R-бензойных альдегидов						
H ₂ Malb	-CH ₂ -	H	[308] ⁺	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	66,7	240
H ₂ Maldb	-CH ₂ -	4-N(CH ₃) ₂	[394] ⁺	C ₂₁ H ₂₆ N ₆ O ₂	61,4	265
H ₄ MalS	-CH ₂ -	2-OH	[340] ⁺	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₄	84,6	277

Строение полученных дигидразонов устанавливали сравнением их ИК спектров со спектрами исходных дигидразидов (табл. 2). Обнаружены следующие различия: появляются новые частоты $\nu(\text{OH})$ в области 3430-3410 cm^{-1} (в случае дигидразонов 2-OH-бензальдегида), а также более интенсивные $\nu(\text{C}=\text{N})$ в области 1612-1625 cm^{-1} вместо $\delta(\text{NH}_2)$, отсутствуют веерные колебания $\omega(\text{NH}_2)$, уменьшается число полос в области совместных колебаний $\{\nu(\text{NH})+\nu_{\text{as/s}}(\text{NH}_2)\}$ – 3010-3390 cm^{-1} , а также сохраняются $\nu(\text{C}=\text{O})$ – 1640-1670 cm^{-1} с низкочастотным смещением относительно дигидразидов (1690-1727 cm^{-1}).

Таблица 2

**Основные частоты в ИК спектрах дигидразидов
и соответствующих дигидразонов**

Table 2

**The main frequencies in the IR spectra of dihydrazides
and the corresponding dihydrazones**

Соединение	$\nu(\text{NH})$, $\nu_{\text{as/s}}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C=O})$ амид I	$\delta(\text{NH}_2)^*$, $\nu(\text{C=N})$	$\{\delta(\text{NH}) +$ $\nu(\text{C-N})\}$ амид II	$\omega(\text{NH}_2)$
H_2Ox	3284, 3180 3010	1688	1612*	1533	1360
H_2Oxb	3248, 3222	1663	1606	1529	–
H_2Oxdb	3303	1671	1612	1513	–
H_4Oxs	3204	1667	1620	1530	–
H_2Tf	3388, 3326 3211, 3036	1727 1667	1642* 1622*	1564 1540	1341
H_2Tfb	3248	1663	1606	1529	–
H_2Tfdb	3237	1644	1610	1524	–
H_4Tfs	3215, 3100	1652	1622	1550	–
H_2Mal	3370, 3310 3200, 3050	1710 1690	1640* 1620*	1560 1540	1345
H_2Malb	3237	1644	1610	1524	–
H_2Maldb	3220, 3189	1660	1618	1525	–
H_2Mals	3218, 3100	1655	1625	1550	–

Комплексы с дигидразонами $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{Oxb})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**I**), $[\text{SnCl}_4(\text{Oxdb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**II**), $[\text{SnCl}_4(\text{H}_4\text{Oxs})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**III**), $[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Tfdb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**IV**), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-H}_2\text{Tfs})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**V**), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-Maldb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**VI**), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-H}_2\text{Mals})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**VII**) синтезировали прибавлением к горячим взвесям $2 \cdot 10^{-3}$ моль дигидразонов в 10 мл ацетонитрила $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль SnCl_4 (**I-III**) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль SnCl_4 для получения **IV-VII**. Полученные светло-желтые растворы (темно-красные в случае **IV, VI**) выдерживали при 50-55 °С до полного выделения белого дыма. В случае **I, III, IV, V** наблюдалось образование кристаллических осадков, для выделения **II** раствор концентрировали до объема 5 мл при $\approx 35^\circ\text{C}$. Осадки отделяли на фильтре Шотта и промывали холодным ацетонитрилом. Для получения **VI, VII** прозрачные смолы, образующиеся при испарении растворов $\approx 35^\circ\text{C}$, растирали с диэтиловым эфиром до образования кристаллических веществ, которые отделяли декантацией.

Комплексы **I-VII** сушили при 80°С до постоянной массы, выход и результаты элементного анализа в табл. 3.

Таблица 3

Результаты элементного анализа, молярной электропроводности (λ), выход комплексов I-VII

Table 3

Results of elemental analysis, molar conductivity (λ), yield of complexes I-VII

№	Вычислено, %					Брутто формула	Найдено, %					λ , Ом ⁻¹ .см ² .моль ⁻¹ ДМФА	Выход, %
	C	H	N	Cl	Sn		C	H	N	Cl	Sn		
I	36,27	2,85	11,75	23,81	19,93	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ SnCl ₄ ·CH ₃ CN	36,31	2,88	11,81	23,71	19,86	19,27	67,6
II	39,86	4,15	15,50	19,63	16,43	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O ₂ SnCl ₄ ·2CH ₃ CN	39,91	4,19	15,57	19,62	16,36	25,50	73,0
III	34,48	2,55	11,17	22,63	18,95	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₂ SnCl ₄ ·CH ₃ CN	34,42	2,51	11,28	22,60	18,90	26,57	89,0
IV	33,99	3,21	10,58	26,78	22,42	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ Sn ₂ Cl ₈ ·2CH ₃ CN	33,95	3,26	10,64	26,82	22,46	31,33	65,8
V	32,54	2,15	7,91	23,35	26,82	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ Sn ₂ Cl ₆ ·CH ₃ CN	32,50	2,21	8,11	23,42	26,59	28,28	90,0
VI	29,98	3,20	8,39	28,33	23,72	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ Sn ₃ Cl ₈ ·2CH ₃ CN	29,91	3,28	8,45	28,50	23,61	29,60	87,3
VII	27,50	2,05	8,44	25,67	28,63	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₂ Sn ₂ Cl ₆ ·CH ₃ CN	27,44	2,11	8,56	25,65	28,51	27,40	55,6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование продуктов взаимодействия SnCl_4 с дигидразонами R- бензойных альдегидов (R= H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) (схема, табл.1), полученных в ацетонитриле, показало, что с оксалоилдигидразонами образуются комплексы $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{Oxb})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (I), $[\text{SnCl}_4(\text{Oxdb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (II), $[\text{SnCl}_4(\text{H}_4\text{Oxs})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (III), в которых независимо от альдегидного фрагмента реализуется мольное соотношение Sn : дигидразон : Cl = 1 : 1 : 4 (табл. 3). Они представляют собой кристаллические вещества хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, плохо – в спиртах и ацетонитриле (I, III). По результатам измерения электропроводности в ДМФА являются неэлектролитами (табл. 3) в соответствии с интервалом, характерным для двухионных электролитов в этом растворителе ($\lambda = 65\text{-}90 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ [42]).

Анализ термограмм комплексов I-III показал, что их основному термораспаду предшествует десольватация (табл. 4).

Таблица 4

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-VII

Table 4

The results of the study of thermal stability of complexes I-VII

№	Соединение	Температурный интервал $\Delta T (t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}) \downarrow \uparrow$	Δm (ТГ)	Δm (ТГ) _{теор.} %	SnO_2 _{теор.} %	SnO_2 _{практ.} %
			практ. %			
I	$[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{Oxb})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	100-140(120↓)	5	-CH ₃ CN=6,9	25,3	15,0
		260-380(310↓)	42,5			
		390-420(410↑)	20			
		580-650(600↑)	17,5			
II	$[\text{SnCl}_4(\text{Oxdb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	130-160(150↓)	7,5	-2CH ₃ CN=11,2 - 3HCl = 15,2	20,8	17,5
		290-330(300↓310↑)	15			
		320-510(450↓)	22,9			
		510-680(590↑)	37,1			
III	$[\text{SnCl}_4(\text{H}_4\text{Oxs})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	100-140(120↓)	8,0	-CH ₃ CN=8,7 - 3HCl = -17,2	32,1	26,0
		240-290(280↓)	18			
		390-460(460)	20			
		460-750(610(720))	26			
IV	$[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Tfdb}) \cdot \text{H}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	80-120 (100↓)	7,5	-2CH ₃ CN=7,7 - 8HCl =26,8		17,5
		300-350(320↓)	25			
		380-560(500↑)	20			
		560-680(650)	30			
V	$[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-H}_2\text{Tfs})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	80-120(100↓)	5,7	-1CH ₃ CN=4,8 - 3,5HCl = 14,3		37,2
		240-330(310↓)	14,3			
		400-550(430↓550)	28,6			
		550-680(650)	14,3			
VI	$[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Maldb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	80-140(110↓)	7,5	-2CH ₃ CN=8,2 - 4HCl = 14,6		12,5
		180-270(230↓)	15			
		270-420(300↓)	32,5			
		420-720(390↑600↑)	32,5			
VII	$[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Mals})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	80-120(100↓)	5,0	-CH ₃ CN=5 - 3HCl = 13,2		28,7
		170-240(220↓)	14			
		320-520(500↑)	27,3			
		520-720(680↑)	25			

Это было доказано расчётами по кривым ТГ и результатами изотермического выдерживания комплексов при температурах начала эффектов по кривой ДТА. Убыль массы при этом практически совпадала с рассчитанными Δm по ТГ этих эффектов (табл. 4), а содержание олова и хлора в образующихся продуктах ($IV_{\text{продукт}}$: Sn = 21,43, Cl = 25,63%; $V_{\text{продукт}}$: Sn = 18,55, Cl = 22,17 % $VI_{\text{продукт}}$: Sn = 20,31, Cl = 24,27 %) по сравнению с исходными комплексами увеличилось и практически совпадало с вычисленным для десольватированных **I-III**.

Термолиз десольватированных комплексов **II, III** начинается дегидрохлорированием, что было доказано результатами элементного анализа продукта изотермического выдерживания **III** при 240°C с мольным соотношением Sn : H₄Oxs : Cl = 1 : 1 : 1 (Sn = 22,34, Cl = 6,70 %) (табл. 4, рис. 2). В случае комплекса **I** при этом происходила более глубокая термодеструкция, на что указывала как значительная убыль массы по кривой ТГ, так и более широкий температурный интервал этой стадии по ДТА по сравнению с **II, III**. Последующие стадии термолиза **I-III** сопровождалась экзо-эффектами с образованием SnO₂, масса которого по кривой ТГ меньше теоретически вычисленной (табл. 4). Подобное наблюдалось и в случае термолиза комплексов олова с моногидразами R-бензойных альдегидов (R= H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) [25-29, 43].

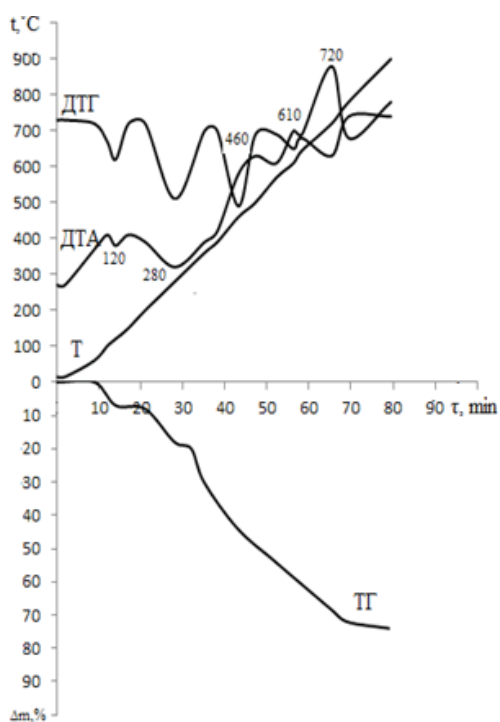


Рис. 2. Термогравиграмма комплекса **III**

Fig. 2. Thermogravigram of complex **III**

Проведено сравнение ИК спектров **I-III** и соответствующих дигидразонов [6, 8]. Отмечено, что в спектре **III** сохраняется полоса колебаний $\nu(\text{OH})$ в области 3430 см^{-1} , а полосы $\nu(\text{NH})$, наблюдающиеся в области $3380\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$ спектров дигидразонов (табл. 2), в спектрах комплексов **I, III** сохраняются с низкочастотным смещением, а в **II** исчезают (табл. 5).

Таблица 5

Основные частоты в ИК спектрах комплексов **I-VII**

Table 5

Main frequencies in the IR spectra of complexes **I-VII**

Соединение	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	амид II* $\nu(\text{N=C-O})$	$\nu(\text{Sn-N})$	$\nu(\text{Sn-O})$
$[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{Oxb})] \cdot \text{H}_3\text{CN}$ (I)	3250, 3197	1654	1607	1532*	-	579
$[\text{SnCl}_4(\text{Oxdb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (II)	-	-	1610	1542	-	590
$[\text{SnCl}_4(\text{H}_4\text{Oxs})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (III)	3212	1640	1618	1535*	-	574
$[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Tfdb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (IV)	-	-	1606	1496	476	592
$[(\text{SnCl}_3)_2(\mu\text{-H}_2\text{Tfs})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (V)	3210	1640	1604	1547*	467	578
$[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Maldb} \cdot 2\text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (VI)	-	-	1607	1500	473	571
$[(\text{SnCl}_3)_2(\mu\text{-H}_2\text{Mals})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (VII)	3200, 3190	1642	1615	1545*	461	575

В ряду полос присутствующих в спектрах дигидразонов в области $1670 - 1513 \text{ см}^{-1}$ (табл. 2), $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{CH=N})$, $\sigma(\text{CH}_{\text{кольца}})$ и амид II $\{\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C-N})\}$, первая в спектрах **I, III** претерпевает низкочастотное смещение на $10\text{-}15 \text{ см}^{-1}$, а остальные сохраняются (табл. 5). В отличие от них в спектре **II** полоса $\nu(\text{C=O})$ исчезает, а вместо амида II (1513 см^{-1} в спектре H_2Oxdb) появляются валентные колебания оксазинового фрагмента (N=C-O) в области 1540 см^{-1} . Указанные изменения, с учетом появления в спектрах комплексов новых частот $\nu(\text{Sn-O})$, свидетельствуют о сохранении в **I, III** кетонной формы лигандов и их координации через атомы кислорода карбонильных групп, а в **II** – енольной с координацией через кислород оксазиновой группы.

Таким образом, дигидразоны в комплексах **I-III** координируются бидентатно с образованием пятичленного металлоцикла и октаэдрического полиэдра $\{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}$ (рис. 3).

Образующийся при этом на координационном узле олова в комплексе **II** заряд (2-) компенсируется за счет протонирования двух атомов азота $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -групп альдегидного фрагмента подобно ранее доказанному методом РСА на примере комплекса SnCl_4 с нафтоилгидразоном 4-диметиламинобензальдегида (HLdb) состава $[\text{SnCl}_4(\text{Ldb} \cdot \text{H})]$ (рис. 4) [29].

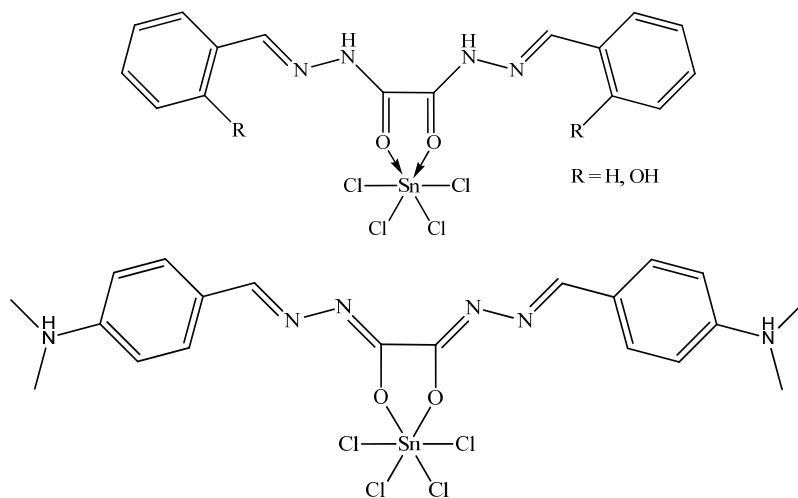


Рис. 3. Схемы строения комплексов I-III (R = H(I), 4-N(CH₃)₂(II), 2-OH(III))

Fig. 3. Schemes of the structure of complexes I-III (R = H(I), 4-N(CH₃)₂(II), 2-OH(III))

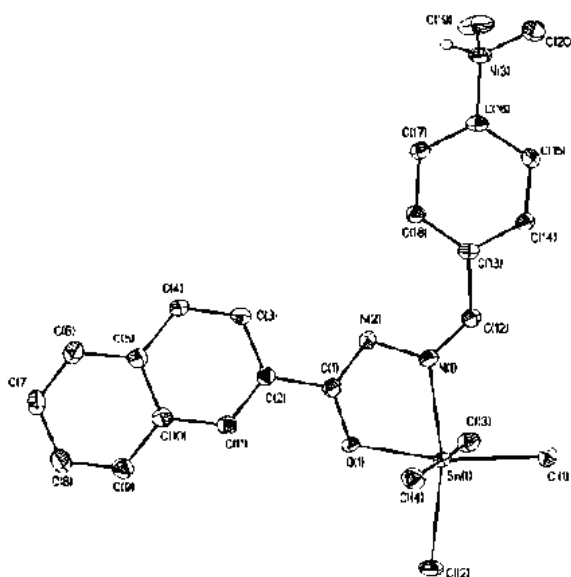


Рис. 4. Молекулярная структура [SnCl₄(Ldb·H)]

Fig. 4. Molecular structure [SnCl₄(Ldb·H)]

Исследование взаимодействия терефталойл- и малонилдигидразонов бензойного альдегида и его R-замещенных ($R = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2, 2\text{-OH}$) в ацетонитриле показало, что при отсутствии заместителя в альдегидном фрагменте дигидразонов ($R = \text{H}, \text{H}_2\text{Tfb}$ и H_2Malb) комплексы с SnCl_4 не образуются, как и в случае взаимодействия SnCl_4 с бензоилгидразоном бензальдегида [27]. С остальными дигидразонами, независимо от спейсера ($X = \text{-C}_6\text{H}_4\text{-}, \text{-CH}_2\text{-}$), были получены биядерные комплексы **IV-VII** с мольным соотношения $\text{Sn} : \text{H}_2\text{Tfdb} (\text{H}_2\text{Maldb}) : \text{Cl} = 2 : 1 : 8$ с дигидразонами 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -бензальдегида и $\text{Sn} : \text{H}_2\text{Tfs} (\text{H}_2\text{Mals}) : \text{Cl} = 2 : 1 : 6$ в случае $R=2\text{-OH}$. С учетом того, что в ДМФА комплексы являются неэлектролитами (табл. 2), для них предложен состав $[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Tfdb}\cdot 2\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**IV**), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-H}_2\text{Tfs})]\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**V**), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-Maldb}\cdot 2\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**VI**), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-H}_2\text{Mals})]\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**VII**).

Термолиз **IV-VII** после десольватации при 100°C происходит однотипно, ступенчато в три стадии и характеризуется более высокими температурами в случае комплексов с терефталойлдигидразонами **V, VI** (рис. 5, табл. 5).

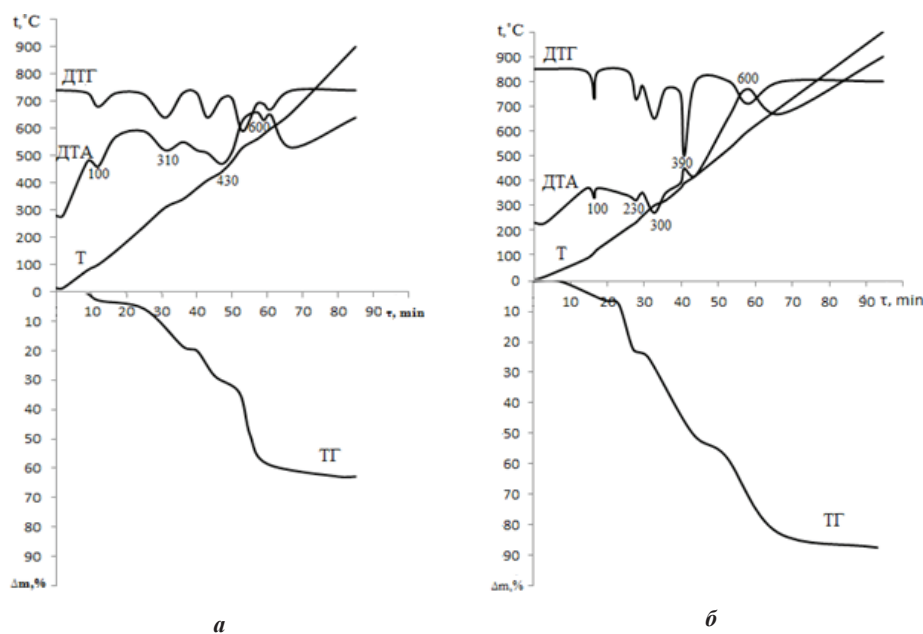


Рис. 5. Термогравиметрические кривые комплексов: а – **V** и б – **VI**

Fig. 5. Thermogravimetric curves of complexes: a – **V** and б – **VI**

На первой стадии наблюдается элиминация в газовую фазу хлора (полная в случае **IV**) и частичная для **V-VII** (в частности, образуются продукты с мольным соотношением $\text{Sn} : \text{дигидразон} : \text{Cl} = 2 : 1 : 4$ (**VI**), $2 : 1 : 3$ (**VII**)), что доказано элементным анализом продуктов изотермического выдерживания образцов при 300 (**IV**), 240 (**V**) и 180°C (**VI, VII**). Вторая и третья стадии сопровождаются

ся экзо- или эндо-эффектом, переходящим в экзо-окислительной термодеструкции органической части молекул с образованием подобно комплексам **I-III** SnO₂ (табл. 4). Масса его остатка по ТГ отличалась от теоретически вычисленной для комплексов **IV**, **VI** по сравнению с **V**, **VII**, вероятно, из-за различия в типах связывания дигидразонов в соответствующих соединениях.

Обнаружено, что ИК спектры комплексов с одинаковыми альдегидными фрагментами (диметиламинобенз – **IV**, **VI** и 2-гидроксибенз – **V**, **VII**) подобны (табл. 5). Так, в спектрах **V**, **VII**, по сравнению с соответствующими дигидразами, отсутствуют колебания $\nu(\text{OH})$, происходит низкочастотное смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{CH}=\text{N})$ и амида II, а также появляются новые полосы $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ и $\nu(\text{Sn}-\text{N})$. Такие изменения, с учётом состава комплексов **V**, **VII** свидетельствуют о координации дигидразонов в кетонной форме к каждому атому олова бис-тридентатно через азотинитрогенный атом азота и кислороды карбонильной и депротонированной гидроксильной групп (рис. 6). Следовательно гексадентатный дигидразон в **V**, **VII** выполняет мостиковую функцию, образуя с каждым атомом олова пяти- и шестичленные металлоциклы, при этом формируются полиэдры $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$.

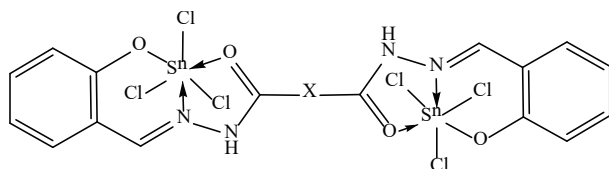


Рис. 6. Схема строения комплексов **V** ($X = -\text{C}_6\text{H}_4-$), **VII** ($X = -\text{CH}_2-$)

Fig. 6. Scheme of the structure of the complexes **V** ($X = -\text{C}_6\text{H}_4-$), **VII** ($X = -\text{CH}_2-$)

Следует отметить, что аналогичный характер ИК спектров наблюдался для исследованного методом PCA комплекса Sn(IV) с бензоилгидразоном 2-гидроксибензойного альдегида (H₂Bs) состава $[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$, в котором лиганд тридентатно O,N,O – координирован в кетонной форме (рис. 7) [28].

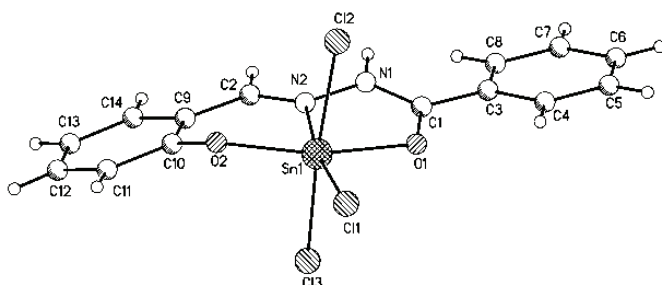


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса $[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$

Fig. 7. Molecular structure $[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$

В отличие от **V**, **VII**, в ИК – спектрах комплексов **IV**, **VI**, отсутствуют частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{NH})$ и амид II, а также появляется полоса колебаний оксиазинной группы в области 1496-1500 cm^{-1} (табл. 5). Эти изменения, с учетом низкочастотного смещения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ и появления новых полос валентных колебаний $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ и $\nu(\text{Sn}-\text{N})$, позволяют заключить, что в комплексах реализуется енольная форма лиганда, которая координируется к каждому атому олова через атомы кислорода оксиазинных групп с замыканием двух отдельных циклов через азометиновые атомы азота. С учетом состава биядерных комплексов $[(\text{SnCl}_4)_2(\mu\text{-Tfdb}\cdot 2\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**IV**) и $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-Maldb}\cdot 2\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**VI**) и их электронейтральности, на каждом координационном узле олова $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$ сосредотачивается отрицательный заряд (2-). Его компенсация происходит, как и в случае комплекса **II**, за счет протонирования двух диметиламиногрупп альдегидного фрагмента. На основании выше приведенного для комплексов **IV**, **VI** были предложены схемы строения (рис. 8).

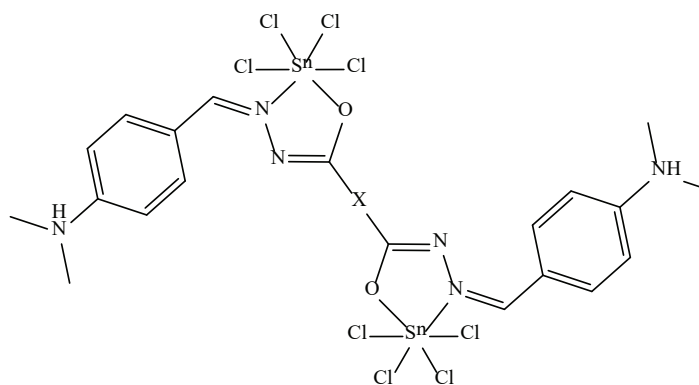


Рис. 8. Схема строения комплексов **IV** ($X = -\text{C}_6\text{H}_4-$), **VI** ($X = -\text{CH}_2-$)

Fig. 8. Scheme of the structure of complexes **IV** ($X = -\text{C}_6\text{H}_4-$), **VI** ($X = -\text{CH}_2-$)

Таким образом, установлено, что:

- при отсутствии спейсера в молекулах дигидразонов ($X=0$), в частности с производными щавелевой кислоты – оксалоилдигидразами ароматических альдегидов, независимо от наличия функциональных групп ($\text{CH}=\text{N}$, OH) в составе их молекул со SnCl_4 образуются только моноядерные комплексы **I-III** с одинаковой O,O-координацией лиганда и координационным узлом, заряд которого определяется заместителем (R) в альдегидном фрагменте: R = H (**I**), 2-OH (**III**) – $\{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}$, R = 4-N(CH₃)₂ (**II**) – $\{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}^{2-}$;
- при наличии спейсера в молекулах дигидразонов, независимо от их стереохимической жесткости ($X = -\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2-$), образуются биядерные комплексы Sn(IV) с пространственно разделенными координационными узлами и мостиковой функцией лиганда; состав координационных узлов и дентатность дигидразона определяются заместителем (R): R = 4-N(CH₃)₂ – $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^{2-}$ (тетра- **IV**, **VI**), R = 2-OH – $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ (гексакоординированный лиганд – **V**, **VII**);

- координация дигидразонов в енольной форме, как в моно- так и в биядерных комплексах, является следствием присутствия вакантных атомов азота в альдегидных фрагментах их молекул ($R = 4-N(CH_3)_2$); за счет их протонирования происходит компенсация отрицательного заряда, возникающего в этом случае на узлах $\{SnCl_4O_2\}^{2-}$ (II) и $\{SnCl_4ON\}^{2-}$ (IV, VI);
- закономерности формирования каждого пространственно разделенного координационного узла и таутомерной формы лиганда сохраняются такими же, как и в моноядерных комплексах олова(IV) [19-37].

Изученные координационные соединения синтезированы на основе биологически активных составляющих, являющихся активаторами (ингибиторами) ферментов [24, 36, 37], с противомикробными [22, 23, 31, 32], противовоспалительными [33-35] и противотуберкулезными свойствами [44], их можно рассматривать как объекты, перспективные для дальнейшего изучения их свойств с целью применения в качестве субстанций новых лекарственных средств, тем более, что противотуберкулезная активность комплексов d-металлов с оксалоилдигидразами уже доказана [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Issa R.M., El-Baradie H.Y., Marghalani Y.A. Oxalic acid dihydrazones and their antituberculosis activity // Proc. Pakistan A. Sci. – 1980. – Vol. 17, N 1. – P. 43-51.
2. Шульгин В.Ф., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Особенности строения и спектры ЭПР биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С.19-29.
3. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилдигидразоны и их комплексы с переходными металлами. ФАН, Ташкент. – 1988. – 164 с.
4. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. Координационные соединения меди(II) с бис-(салицилиден) гидразами дикарбоновых кислот // Коорд. химия. – 1998. – Т. 24, № 3 – С. 222-227.
5. Narang K.K., Lal R.A. Copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes of disalicylaldehyde oxamide and N,N'-di(o-hydroxyacetophenoneimine) oxamide, the Schiff bases derived from oxaldihydrazide and salicylaldehyde and o-hydroxyacetophenone // Current Sci. – 1977. – Vol. 46, N 12. – P. 401-403. <https://doi.org/10.1007/bf01393567>.
6. Lal R.A., Choudhury A.S., Ahmed A., Chakraborty M., Borthakur R., Kumar A. Synthesis and spectral studies of nickel(II) complexes derived from disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone // J. Coord. Chem. – 2009. – Vol. 62, N 23. – P. 3864-3874. <https://doi.org/10.1080/00958970903160972>.
7. Singh D.P. A dihydrazone based fluorescent probe for selective determination of Al^{3+} ions // J. Lumin. – 2014. – Vol. 155. – P.7-14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.017>.
8. Kumar A., Lal R.A., Chanu O.B., Borthakur R., Koch A., Lemtur A., Adhikari S., Choudhury S. Synthesis and characterization of a binuclear copper(II) complex $[Cu(H_2slox)]_2$ from polyfunctional disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone and its heterobinuclear copper(II) and molybdenum(VI) complexes // J. Coord. Chem. – 2011. – Vol. 64, N 10. – P. 1729-1742. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.580845>.
9. Lal R.A., Choudhury S., Kumar A., Chakraborty M., Borthakur R., Kumar A. Synthesis and spectral studies of nickel(II) complexes derived from disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone // J. Coord. Chem. – 2009. – Vol. 62, N 23. – P. 3864-3874. <https://doi.org/10.1080/00958970903160972>.
10. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 2. – С. 229-233.
11. Шульгин В.Ф., Труш Ю.В., Конник О.В., Русанов Э.Б., Зуб В.Я., Минин В.В. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты // Журн. неорган. хим. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 755-761.
12. Lal R.A., Chanu Oinam B., Borthakur R., Asthana M., Kumar A., De A.K. Synthesis and characterization of molybdenum(V, VI) complexes derived from bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)malonoyldihydrazone // J. Coord. Chem. – 2011. – Vol. 64, N 8. – P. 1393-1410. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.560939>.

13. Lal R.A., Chakrabarty M., Choudhury S., Ahmed A., Borthakur R., Kumar A. Synthesis and spectral characterization of homobimetallic molybdenum(VI) complexes derived from bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde) succinoyldihydrazone // J. Coord. Chem. – 2010. – Vol. 63, N 1. – P.163–175. <https://doi.org/10.1080/00958970903259451>.
14. Ahmed A., Chanu Oinam B., Koch A., Lal R.A. Synthesis, spectroscopic and electrochemical characterisation of binuclear dioxomolybdenum complexes derived from disalicylaldehyde succinoyldihydrazone // J. Mol. Struct. – 2012. – Vol. 1029. – P. 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.06.053>.
15. Ahmed A., Lal R.A. Synthesis and electrochemical characterisation of Molybdenum(VI) complexes of disalicylaldehyde malonoyl-dihydrazone // J. Mol. Struct. – 2013. – Vol. 1048. – P. 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.05.056>.
16. Koch A., Kumar A., De A.K., Phukan A., Lal R.A. Synthesis, characterization and reactivity of trinuclear Cu(II) complexes derived from disalicylaldehyde malonoyldihydrazone // Spectrochim. Acta. Part A. – 2014. – Vol. 129. – P.103-113. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.020>.
17. Tariqul Islam H.M., Shabnam R., Howlader B.H., Latif M.A., Chaki B.M., Jalil Miah M.A. Synthesis of nickel(II) complexes using malonodihydrazone ligands having long chain pendent arms // Int. J. Chem. – 2012. – Vol. 4. – N 5. – P.16-27. <https://doi.org/10.5539/ijc.v4n5p16>.
18. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філіпова Т.О., Сейфуллина І.Й., Подуст В.С. Антибактеріальна активність ізонікотиноїлгідрозону саліцилового альдегіду та його комплексів // Мікробіол. біотехнол. – 2009. – Т. 1, № 5. – С. 44-55.
19. 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 $[\text{GeCl}_2(\text{NsHCl})\text{CH}_3\text{OH}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ // Журн. неорган. хим. – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 401-407.
20. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. Особенности взаимодействия GeCl_4 с пиколиноилгидразоном салицилового альдегида (H_2Ps). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{PsHCl})]\cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ // Журн. неорган. хим. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1676-1682.
21. Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I. Germanium(IV) bischelates with 2-hydroxynaphthaldehyde pyridinoylhydrazones: The crystal and molecular structure of the complex with isonicotinoylhydrazone (H_2Inf), $[\text{Ge}(\text{InfHCl})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 52, N 4. – P. 486-493. <https://doi.org/10.1134/s0036023607040043>.
22. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Філіпова Т.О., Сейфуллина І.Й., Подуст В.С. Антибактеріальна активність нікотиноїлгідрозона саліцилового альдегіду та його комплексів // Мікробіол. біотехнол. – 2009. – №1(5). – С. 49-55.
23. Шматкова Н.В., Зінченко О.Ю., Сейфуллина И.И., Філіпова Т.О., Подуст В.С. Вплив ізонікотиноїлгідрозона 2-гідроксibenзальдегіду та його комплексів на ріст умовно-патогенних бактерій // Вісник ОНУ. Хімія. – 2009. – Т. 14, № 4 – С. 67-73.
24. Варбанец Л.Д., Мацелюх О.В., Нідялкова Н.А., Гудзенко О.В., Авдіюк К.В., Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И. Вплив координаційних сполук германію(IV) та стануму(IV) на активність деяких гліколітичних і протеолітичних ферментів мікроорганізмів // Мікробіол. журн. – 2014. – № 6. – С.11-18.
25. Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I. Tin(IV) complexes with 2-hydroxybenz-(2-hydroxynaphth)aldehyde picolinoylhydrazones (H_2Ps , H_2Pnf). Crystal structure of $[\text{SnCl}_3(\text{PsH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ and $[\text{SnCl}_3(\text{PnfH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 58, N 1. – P. 26-32. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023613010154>.
26. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Starikova Z.A. Tin(IV) complexes with 2-hydroxybenz(2-hydroxynaphth)aldehyde nicotinoylhydrazones (H_2Ns , H_2Nnf). Molecular and crystal structures of $[\text{SnCl}_3(\text{HNnf})]\cdot 2\text{DMF}$ // Russ. J. Coord. Chem. – 2015. – Vol. 41, N 5. – P. 293-299. <http://dx.doi.org/10.7868/S0132344X15050072>
27. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Korlyukov A.A. Complexation of SnCl_4 with benzaldehyde 2-R-benzoyl-(R-HBb) and 3-R-2-naphthoylhydrazones (R = H, OH): The structure of $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 60, N 9. – P. 1068-1073. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X15090160>.
28. Shmatkova N.V., Seifullina I. I., Korlyukov A. A. Complexation of SnCl_4 with salicylic aldehyde benzoylhydrazone (H_2Bs) and isonicotinoylhydrazone (H_2Is): Molecular and crystal structures of $[\text{SnCl}_3(\text{HBs})]$ and $[\text{SnCl}_3(\text{IsH})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015, Vol. 60, N 7 – P. 879–885. <https://doi.org/10.1134/s0036023615070141>.
29. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Arkhipov D.E., Korlyukov A.A. Tin tetrachloride chelates with 4-dimethylamino-benzaldehyde pyridinoylhydrazones. Molecular and crystal structures of $[\text{SnCl}_4(\gamma\text{-IdbH})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ and $[\text{SnCl}_4(\gamma\text{-IdbH})]\cdot\text{DMF}$ // Russ. J. Coord. Chem. – 2015. – Vol. 41, N 8. – P. 503-508. <http://dx.doi.org/10.7868/S0132344X15080058>.

30. Korlyukov A.A., Shmatkova N.V., Seifullina I.I. Understanding the structure of salicyl hydrazone metallocomplexes: crystal structure, AIM and Hirshfeld surface analysis of trichloro-(N-salicylidenebenzoylhydrazinato-N,O,O')-tin(IV) // Struct. Chem. – 2015. – Vol. 26, N 4. – P. 899-911. <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-015-0612-x>.
31. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Сейфулліна І.І., Галкин Б.М., Филлипова Т.О. Антимікробна активність похідних ізонікотинової кислоти та комплексів стануму(IV) на їх основі // Мікробіол. біотехнол. – 2012. – № 2 (18). – С. 69-78. [https://doi.org/10.18524/2307-4663.2012.2\(18\).93037](https://doi.org/10.18524/2307-4663.2012.2(18).93037).
32. Зінченко О.Ю., Шматкова Н.В., Сейфулліна І.І., Лерер В.О. Вплив похідних ізоніазиду на чутливість на чутливість лактамазапродуковувальних *Staphylococcus aureus* до пеніциліну // Мікробіол. біотехнол. – 2014. – № 4. – С. 52-60. [http://dx.doi.org/10.18524/2307-4663.2014.4\(28\).48424](http://dx.doi.org/10.18524/2307-4663.2014.4(28).48424).
33. Шматкова Н.В., Сейфулліна І.І., Александрова А.И., Полищук А.В. Комплексы [тетрахлоро-(N-4-Р-бензилиден-салицилоилгидразинато- N, O) олова (IV)], где R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂ и их противовоспалительная активность // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 16-24.
34. Шматкова Н.В., Сейфулліна І.І., Александрова А.И., Кравченко И.А., Коберник А.А. О новых комплексах олова(IV) с 5-бром-салицилоил-гидразами замещённых бензойного альдегида // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т.18, №.3 – С.17-23.
35. Александрова О.И., Кравченко И.А., Прокопчук О.Г., Шматкова Н.В., Сейфулліна І.І. Протисудомна й антидепресивна активність нових комплексів SnCl₄ з саліцилолгидразами бензальдегіду та 4-бромбензальдегіду при пероральному введенні // Одеський медичн. журн. – 2015. – Т. 15, № 5. – С. 24-27.
36. Варбанець Л.Д., Скоклюк Л.Б., Шубчинський В.В., Сейфулліна І.І., Шматкова Н.В., Похил С.І. Активність нативних і модифікованих ліпополісахаридів *Rahnella aquatilis* // Біотехнологія. – 2010. – № 2 – С. 33-41.
37. Nidalkova N.A., Varbanets L.D., Seifullina I.I., Shmatkova N.V. The effect of stanum(IV) and germanium(IV) coordination compounds on *Bacillus thuringiensis* VAR. israelensis IMB B-7465 peptidases activity // Biotechnol. Acta. – 2015. – Vol. 8. – N 4. – С. 82-91. <http://dx.doi.org/10.15407/biotech8.04.082>
38. Yin H.-d., Cui J.-ch., Qiao Y.-l. Synthesis, characterization and crystal structure of binuclear diorganotin(IV) complexes derived from hexadentate diacylhydrazone ligands // Polyhedron. – 2008. – Vol. 27, N 9-10. – P. 2157-2166. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.04.013>.
39. Wang Ji-Tao, Sheng-Hua Gao, Yun-Wen Zhang, Yu-Ming Xu, Ru-Ji Wang. 1,9-bis(o-Phenolato)-2,3,7,8-tetraazanon-1,3,6,8-tetraen-4,6-diolato)-bis(diphenyl-tin) benzene solvate // Chin. J. Struct. Chem. – 1994. – Vol. 13. – P. 91-102.
40. Cheng F.W. A rapid method for microdetermination of halogen in organic compounds. // Microchem. J. – 1959. – Vol. 3, N 4. – P. 537-542. [https://doi.org/10.1016/0026-265x\(59\)90085-2](https://doi.org/10.1016/0026-265x(59)90085-2).
41. Стиваковський В.Б. Аналітична хімія олова. – М.: Наука, 1975. – 245 с.
42. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. – 1971. – Vol 7, N 1. – P. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).
43. Sedaghat T., Monajjemzadeh M. Some New Organotin(IV) Schiff Base Adducts: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Thermal Studies // J. Iran. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 8, N 2. – P. 477-483. <https://doi.org/10.1007/bf03249081>.
44. Шматкова Н.В., Зінченко О.Ю., Сейфулліна І.І. Комплексы Sn(IV) с изоникотиноилгидразами ароматических альдегидов. синтез, характеристика, влияние на рост *Mycobacterium Tuberculosis* // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4 – С.108-116. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).118240](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).118240).

Стаття надійшла до редакції 25.03.2019

Н. В. Шматкова¹, І. І. Сейфулліна¹, А. М. Морозов²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечнікова,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна.

Факультет хімії та фармації, кафедра загальної хімії та полімерів,

²Південний федеральний університет,

Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Росія

e-mail: nshmatkova@ukr.net

СИНТЕЗ, БУДОВА МОНО-, БІЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ Sn(IV) З ДИГІДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ

Взаємодією SnCl₄ з продуктами конденсації дигідрозидів оксалатної, терефталевої, маленової кислот і R-бензойних альдегідів (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) в ацетонітрилі синтезовані комплекси: з оксалоїл- [SnCl₄(H₂Oxb)]·CH₃CN (R = H, I), [SnCl₄(Oxdb·2H)]·2CH₃CN (R = 4-N(CH₃)₂, II), [SnCl₄(H₄Oxs)]·CH₃CN (R = 2-OH, III), терефталоїл- [(SnCl₄)₂(μ-Tfdb·2H)]·2CH₃CN (R = 4-N(CH₃)₂, IV), [SnCl₄(μ-H₂Tfs)]·CH₃CN (R = 2-OH, V), маленоїлдигідрозонами R-бензойних альдегідів [SnCl₄(μ-Maldb·2H)]·2CH₃CN (R = 4-N(CH₃)₂, VI), [SnCl₄(μ-H₂Mals)] · CH₃CN (R = 2-OH, VII). Їх склад і будова встановлені методами елементного аналізу, кондуктометрії, термогравіметрії і ІЧ спектроскопії.

Виявлено, що при відсутності спейсера (X = O) в молекулах дигідрозонів R-бензойних альдегідів (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) – оксалоїлдигідрозонів, незалежно від наявності функціональних груп (CH=N, OH) в складі їх молекул утворюються тільки моноядерні комплекси I-III з однаковою O,O-координацією і складом координаційного вузла, заряд якого визначається замісником (R) в альдегідному фрагменті: R = H, 2-OH – {SnCl₄O₂}²⁻, R = 4-N(CH₃)₂ – {SnCl₄O₂}²⁻.

При наявності спейсера в молекулах дигідрозонів, незалежно від їх стереохімічної жорсткості (X = -C₆H₄-, -CH₂-), тільки у випадку R = 4-N(CH₃)₂, 2-OH утворюються біядерні комплекси Sn(IV) з просторово розділеними координаційними вузлами, їх склад і дентатність дигідрозону визначаються замісником (R): R = 4-N(CH₃)₂ – {SnCl₄O₂}²⁻ (тетра- в IV, VI), R = 2-OH – {SnCl₃O₂N} (гексакоординований ліганд в V, VII).

Координація дигідрозонів в енольній формі, як в моно- (II), так і в біядерних комплексах (IV, VI), є наслідком присутності вакантних атомів нітрогену в альдегідних фрагментах їх молекул (R = 4-N(CH₃)₂); за рахунок їх протонування компенсується негативний заряд, що локалізується на координаційних вузлах цвіттер-іонних комплексів {SnCl₄O₂}²⁻ (II) и {SnCl₄ON}²⁻ (IV, VI).

Закономірності формування кожного просторово розділеного координаційного вузла та таутомерної форми ліганду в IV-VII зберігаються такими ж, як і в моноядерних комплексах стануму(IV).

Ключові слова: станум(IV), дигідрозид, дигідрозони ароматичних альдегідів, моно- і біядерні комплекси.

N. V. Shmatkova¹, I. I. Seifullina¹, A. N. Morozov²

¹I.I. Mechnikov Odessa National University,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
faculty of chemistry, department of general chemistry and polymers,
²South Federal University,
st. Sorge, 7, Rostov-on-Don, 344090, Russia
e-mail: nshmatkova@ukr.net

SYNTHESIS, STRUCTURE OF MONO- AND BINUCLEAR COMPLEXES OF Sn (IV) WITH DIHYDRAZONES OF AROMATIC ALDEHYDES

By interaction of SnCl_4 with condensation products of dihydrazides of oxalic, terephthalic, malonic acids and R-benzoic aldehydes ($R = \text{H}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2, 2\text{-OH}$) in acetonitrile, the following complexes were synthesized: with oxaloyl- $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{Oxb})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ($R = \text{H}, \text{I}$), $[\text{SnCl}_4(\text{Oxdb}\cdot 2\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($R = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2, \text{II}$), $[\text{SnCl}_4(\text{H}_4\text{Oxs})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ($R = 2\text{-OH}, \text{III}$), терефталойл- $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-Tfdb}\cdot 2\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($R = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2, \text{IV}$), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-H}_2\text{Tfs})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ($R = 2\text{-OH}, \text{V}$), malonoyldihydrazones- $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-Maldb}\cdot 2\text{H})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($R = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2, \text{VI}$), $[\text{SnCl}_4(\mu\text{-H}_2\text{Mals})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ($R = 2\text{-OH}, \text{VII}$). Their composition and structure are established by the methods of elemental analysis, conductometry, thermogravimetry, and IR spectroscopy. It was established that in the absence of a spacer ($X = 0$) in the dihydrazone molecules of R-benzoic aldehydes ($R = \text{H}, 2\text{-OH}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) – oxaloyl dihydrazones, regardless of the presence of functional groups ($\text{CH}=\text{N}, \text{OH}$) as part of these molecules, SnCl_4 forms only mononuclear complexes **I-III** with the same O,O- coordination and composition of the coordination node, the charge of which is determined by a substituent (R) in the aldehyde fragment: $R = \text{H}, 2\text{-OH} - \{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}^2-, R = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2 - \{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}^{2-}$. In the presence of a spacer in dihydrazone molecules, regardless of their stereochemical rigidity ($X = -\text{C}_6\text{H}_4-, -\text{CH}_2-$), only if $R = 2\text{-OH}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, binuclear Sn(IV) complexes are formed with spatially separated coordination nodes, the composition of the nodes and the dihydrazone denatism is determined by the substituent (R): $R = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2 - \{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^{2-}$ (tetra- in **IV, VI**), $R = 2\text{-OH} - \{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ (hexacoordinated ligand in **V, VII**). Coordination of dihydrazones in an enol form, both in mono- (**II**) and in binuclear complexes (**IV, VI**), is a consequence of the presence of vacant nitrogen atoms in the aldehyde fragments of their molecules ($R = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$); due to their protonation, a negative charge is compensated, which is localized in this case at the coordination sites of the zwitterionic complexes $\{\text{SnCl}_4\text{O}_2\}^{2-}$ (**II**) and $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^{2-}$ (**IV, VI**). The patterns of the formation of each spatially separated coordination node and the tautomeric form of the ligands in **IV-VII** are the same as in mononuclear tin(IV) complexes.

Key words: tin(IV), dihydrazone, aromatic aldehyde dihydrazones, mono- and binuclear complexes.

REFERENCES

1. Issa R.M., El-Baradie H.Y., Marghalani. Y. A. Oxalic acid dihydrazones and their antituberculosis activity. Proc. Pakistan A. Sci., 1980, vol. 17, no 1, pp. 43-51.
2. Shulgin V.F., Zub V.Ya., Larin G.M. *Osobennosti stroeniya i spektry EPR biyadernykh kompleksov medi (II) s acildigidrazonami predelnykh dikarbonovykh kislot*. Ukr. him. zhurn., 2009, vol. 75, no 7. – S.19-29. (in Russian)
3. Parpiev N.A., Yusupov V.G., Yakimovich S.I., Sharipov H.T. *Acildigidrazony i ih komplekсы s perehodnyimi metallami*. FAN, Tashkent. – 1988. – 164 s. (in Russian)
4. Shulgin V.F., Sarnit E.A., Larin G.M. *Koordinatsionnye soedineniya medi(II) s bis-(saliciliden) gidrazonami dikarbonovykh kislot*. Koord. himiya, 1998, vol. 24, no 3, pp. 222-227. (in Russian)
5. Narang K.K., Lal R.A. *Copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes of disalicylaldimine oxamide and N,N'-di(o-hydroxyacetophenoneimine) oxamide, the Schiff bases derived from oxaldihydrazone and salicylaldehyde*

- and *o*-hydroxyacetophenone. *Current Sci.*, 1977, vol. 46, no 12, pp. 401-403. <https://doi.org/10.1007/bf01393567>
6. Lal R.A., Choudhury A.S., Ahmed A., Chakraborty M., Borthakur R., Kumar A. Synthesis and spectral studies of nickel(II) complexes derived from disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone. *J. Coord. Chem.*, 2009, vol. 62, no 23, pp. 3864-3874. <https://doi.org/10.1080/00958970903160972>
 7. Pratap Singh D. A dihydrazone based fluorescent probe for selective determination of Al^{3+} ions. *J. Lumin.*, 2014, vol. 155, pp.7-14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.017>
 8. Kumar A., Lal R. A., Chanu O.B., Borthakur R., Koch A., Lemtur A., Adhikari S., Choudhury S. Synthesis and characterization of a binuclear copper(II) complex $[Cu(H_2slox)]_2$ from polyfunctional disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone and its heterobinuclear copper(II) and molybdenum(VI) complexes. *J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 64, no 10, pp. 1729-1742. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.580845>
 9. Lal R.A., Choudhury S., Kumar A., Chakraborty M., Borthakur R., Kumar A. Synthesis and spectral studies of nickel(II) complexes derived from disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone. *J. Coord. Chem.*, 2009, vol. 62, no 23, pp. 3864-3874. <https://doi.org/10.1080/00958970903160972>
 10. Larin G.M., Shulgin V.F., Gusev A.H., Zub V.Ya. Spejserirovannye biyadernnye komplekсы medi(i) s acildigidrazonami alifateskih dikarbonovyh kislot i 2-gidroksi-5-nitroacetofenona. *Izv. AN. Ser. him.*, 2007, no 2, pp. 229—233. (in Russian)
 11. Shul'gin V.F., Trush Yu.V., Konnik O.V., Rusanov E.B., Zub V.Ya., Minin V.V. Binuclear copper(II) complexes with acyldihydrazones of 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no 5, pp. 707 – 712. <https://doi.org/10.1134/S0036023611050226>
 12. Lal R.A. Chanu Oinam B., Borthakur R., Asthana M., Kumar A., De A. K. Synthesis and characterization of molybdenum(V, VI) complexes derived from bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)malonoyldihydrazone. *J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 64, no 8, pp. 1393-1410. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.560939>
 13. Lal R.A., Chakraborty M., Choudhury S., Ahmed A., Borthakur R., Kumar A. Synthesis and spectral characterization of homobimetallic molybdenum(VI) complexes derived from bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)succinoyldihydrazone. *J. Coord. Chem.*, 2010, vol. 63, no 1, pp. 163–175. <https://doi.org/10.1080/00958970903259451>
 14. Ahmed A., Chanu Oinam B., Koch A., Lal R.A. Synthesis, spectroscopic and electrochemical characterisation of binuclear dioxomolybdenum complexes derived from disalicylaldehyde succinoyldihydrazone. *J. Mol. Struct.*, 2012, vol. 1029, pp.161–168. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.06.053>
 15. Ahmed A., Lal R.A. Synthesis and electrochemical characterisation of Molybdenum(VI) complexes of disalicylaldehyde malonoyl-dihydrazone. *J. Mol. Struct.*, 2013, vol. 1048, pp. 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.05.056>
 16. Koch A., Kumar A., De A.K., Phukan A., Lal R.A. Synthesis, characterization and reactivity of trinuclear Cu(II) complexes derived from disalicylaldehyde malonoyldihydrazone. *Spectrochim. Acta. Part A.*, 2014, vol. 129, pp.103-113. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.202>
 17. Tariqul Islam H.M., Shabnam R., Howlader B.H., Latif M.A., Chaki B.M., Jalil Miah M.A. Synthesis of nickel(II) complexes using malonodihydrazone ligands having long chain pendent arms. *Int. J. Chem.*, 2012, vol. 4, N 5, pp.16-27. <https://doi.org/10.5539/ijc.v4n5p16>
 18. Zinchenko O.Yu., Shmatkova N.V., Filipova T.O., Sejfullina I.I., Podust V.S. Antibakterialna aktivnist izonikotinoyilgidrazonu salicilovogo aldegidu ta jogo kompleksiv. *Mikrobiologiya i biotehnologiya*, 2009, vol. 1, no 5, pp. 44-55. (in Ukrainian)
 19. Sejfullina I.I., Shmatkova N.V., Starikova Z.A. O kompleksoobrazovanii $GeCl_4$ s salicilalgidrazonami β - i γ -piridinkarbonovyh kislot (H_2Ns , H_2Is) v metanole. *Kristallicheskaya i molekulyarnaya struktura $[GeCl_2(Ns-HCl)CH_3OH] \cdot CH_3OH$* . *Zhurn. neorg. him.*, 2004, vol. 49, no 3, pp. 401-407. (in Russian)
 20. Sejfullina I.I., Shmatkova N.V., Starikova Z.A. Osobennosti vzaimodejstviya $GeCl_4$ s pikolinoilgidrazonom salicilovogo aldegidu (H_2Rs). *Kristallicheskaya i molekulyarnaya struktura $[GeCl_2(CH_3OH)(Ps-HCl)] \cdot 0,5CH_3OH$* . *Zhurn. neorg. him.*, 2005, vol. 50, no 11, pp. 1676-1682. (in Russian)
 21. Sejfullina I.I., Shmatkova N.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I. Germanium(IV) bischelates with 2-hydroxynaphthaldehyde pyridinoylhydrazones: The crystal and molecular structure of the complex with isonicotinoylhydrazone (H_2Inf), $[Ge(Inf-HCl)_2] \cdot 5H_2O$. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no 4, pp. 486-493. <https://doi.org/10.1134/s0036023607040043>
 22. Zinchenko O.Yu., Shmatkova N.V., Filipova T.O., Sejfullina I.I., Podust V.S. Antibakterialna aktivnist nikotinoyilgidrazona salicilovogo aldegidu ta jogo kompleksiv. *Mikrobiol. biotchnol.*, 2009, no1(5), pp. 49-55. (in Ukrainian)

23. Shmatkova N.V., Zinchenko O.Yu., Seifullina I.I., Filipova T.O., Podust V.S. *Vpliv izonikotinoyilgidrazona 2-gidroksibenzaldegidu ta jogo kompleksiv na rist umovno-patogennih bakterij*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2009, vol. 14, no 4, pp. 67-73. (in Ukrainian)
24. Varbanec L.D., Macelyuh O.V., Nidyalkova N.A., Gudzenko O.V., Avdiyuk K.V., Shmatkova N.V., Seifullina I.I. *Vpliv koordinacijnih spoluk germaniyu(IV) ta stanumu(IV) na aktivnist deyakih glikolitichnih i proteolitichnih fermentiv mikroorganizmiv*. Mikrobiol. zhurn., 2014, no 6, pp. 11-18.
25. Seifullina I.I., Shmatkova N.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I. *Tin(IV) complexes with 2-hydroxybenz-(2-hydroxynaphth)aldehyde picolinoylhydrazones (H₂Ps, H₂Pnf). Crystal structure of [SnCl₃(Ps-H)]·CH₃OH and [SnCl₃(Pnf-H)]·CH₃OH*. Russ. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 58, no 1, pp. 26-32. [http://dx.doi.org/ 10.1134/S0036023613010154](http://dx.doi.org/10.1134/S0036023613010154)
26. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Starikova Z.A. *Tin(IV) complexes with 2-hydroxybenz(2-hydroxynaphth) aldehyde nicotinoylhydrazones (H₂Ns, H₂Nnf). Molecular and crystal structures of [SnCl₃(HNnf)]·2DMF*. Russ. J. Coord. Chem., 2015, vol. 41, no 5, pp. 293-299. <http://dx.doi.org/10.7868/S0132344X15050072>
27. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Korlyukov A.A. *Complexation of SnCl₄ with benzaldehyde 2-R-benzoyl-(R-HBb) and 3-R-2-naphthoylhydrazones (R = H, OH): The structure of [SnCl₄(2-OH-HBb)]·CH₃CN*. Russ. J. Inorg. Chem., 2015, vol. 60, no 9, pp. 1068-1073. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X15090160>
28. Shmatkova N.V., Seifullina I. I., Korlyukov A. A. *Complexation of SnCl₄ with salicylic aldehyde benzoylhydrazone (H₂Bs) and isonicotinoylhydrazone (H₂Is): Molecular and crystal structures of [SnCl₄(HBs)] and [SnCl₄(IsH)]·2CH₃CN*. Russ. J. Inorg. Chem., 2015, vol. 60, no 7, pp. 879–885. <https://doi.org/10.1134/s0036023615070141>
29. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Arkhipov D.E., Korlyukov A.A. *Tin tetrachloride chelates with 4-dimethylaminobenzaldehyde pyridinoylhydrazones. Molecular and crystal structures of [SnCl₄(γ-Idb-H)]·CH₃CN and [SnCl₄(γ-Idb-H)]·DMF*. Russ. J. Coord. Chem., 2015, vol. 41, no 8, pp. 503-508. <http://dx.doi.org/10.7868/S0132344X15080058>
30. Korlyukov A.A., Shmatkova N.V., Seifullina I.I. *Understanding the structure of salicyl hydrazone metallocomplexes: crystal structure, AIM and Hirshfeld surface analysis of trichloro-(N-salicylidenebenzoylhydrazinato-N,O,O')-tin(IV)*. Struct. Chem., 2015, vol. 26, no 4, pp. 899-911. [http://dx.doi.org/ 10.1007/s11224-015-0612-x](http://dx.doi.org/10.1007/s11224-015-0612-x)
31. Zinchenko O.Yu., Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Galkin B.M., Fillipova T.O. *Antimikrobna aktivnist pohidnih izonikotinovoyi kisloti ta kompleksiv stanumu(IV) na yih osnovi*. Mikrobiol. biotekhnol., 2012, no 2 (18), pp. 69-78. [https://doi.org/10.18524/2307-4663.2012.2\(18\).93037](https://doi.org/10.18524/2307-4663.2012.2(18).93037)
32. Zinchenko O.Yu., Shmatkova N.V., Seifullina I.J., Lerer V.O. *Vpliv pohidnih izoniazidu na chutlivist laktamazaprodukuvanih Staphylococcus aureus do penicilinu*. Mikrobiol. biotekhnol., 2014, no 4, pp. 52-60. [http://dx.doi.org/10.18524/2307-4663.2014.4\(28\).48424](http://dx.doi.org/10.18524/2307-4663.2014.4(28).48424)
33. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Aleksandrova A.I., Polishuk A.V. *Kompleksy [tetrahloro-(N-4-R-benziliden-saliciloylgidrazinato-N, O) olova(IV)], gde R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂ i ih protivovospalitel'naya aktivnost*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2, pp. 16-24. (in Russian)
34. Shmatkova N.V., Seifullina I.I., Aleksandrova A.I., Kravchenko I.A., Kobernik A.A. *O novyh kompleksah olova(IV) s 5-brom-saliciloyl-gidrazonami zameshyomyh benzojnogo aldegida*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 3, pp. 17-23. (in Russian)
35. Aleksandrova O.I., Kravchenko I.A., Prokopchuk O.G., Shmatkova N.V., Seifullina I.J. *Protisudomna j antidepresivna aktivnist novih kompleksiv SnCl₄ z salicyloylgidrazonami benzaldegidu ta 4-brombenzaldehydu pri peroralnomu vvedenni*. Odeskij medich. zhurn., 2015, vol. 15, no 5, pp. 24 – 27. (in Ukrainian)
36. Varbanec L.D., Skoklyuk L.B., Shubchinskij V.V., Seifullina I.J., Shmatkova N.V., Pohil S.I. *Aktivnist nativnih i modifikovanih lipopolisaharidiv Rahnella aquatilis*. Biotehnologiya., 2010, no 2, pp. 33-41. (in Ukrainian)
37. Nidialkova N.A., Varbanets L.D., Seifullina I.I., Shmatkova N.V. *The effect of stanum(IV) and germanium(IV) coordination compounds on Bacillus thuringiensis VAR. israelensis IMB B-7465 peptidases activity*. Biotechnol. Acta., 2015, vol. 8, no 4, pp. 82-91. <http://dx.doi.org/10.15407/biotech8.04.082>
38. Yin H.-d., Cui J.-ch., Qiao Y.-l. *Synthesis, characterization and crystal structure of binuclear diorganotin(IV) complexes derived from hexadentate diacylhydrazone ligands*. Polyhedron., 2008, vol. 27, no 9-10, pp. 2157-2166. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.04.013>
39. Wang Ji-Tao, Sheng-Hua Gao, Yun-Wen Zhang, Yu-Ming Xu, Ru-Ji Wang. *1,9-bis(o-Phenolato)-2,3,7,8-tetra-azanona-1,3,6,8-tetraen-4,6-diolato)-bis(diphenyl-tin) benzene solvate*. Chin. J. Struct. Chem., 1994, vol. 13, pp.91-102.
40. Cheng F.W. *A rapid method for microdetermination of halogen in organic compounds*. Microchem. J., 1959, vol. 3, no 4, pp. 537-542.

41. Spivakovskij V.B. *Analiticheskaya himiya olova*. Moscow, Nauka, 1975, 245 p. (in Russian)
42. Geary W.J. *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, vol 7, no 1, pp. 81-122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)
43. Sedaghat T., Monajjemzadeh M. *Some New Organotin(IV) Schiff Base Adducts: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Thermal Studies*. *J. Iran. Chem. Soc.*, 2011, vol. 8, no 2, pp. 477-483. <https://doi.org/10.1007/bf03249081>
44. Shmatkova N.V., Zinchenko O.Yu., Sejfullina I.J. *Complexes of Sn (IV) with isonicotinoylhydrazones of aromatic aldehydes. Synthesis, characterization, effect on the growth of Mycobacterium tuberculosis*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2017, vol. 22, no 4, pp.108-116. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).118240](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).118240) (in Russian)