

УДК 541.49:547-304.6:667.03

А. В. Пуля, И. И. Сейфуллина, Л. С. Скороход
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина;
E-mail: lborn@ukr.net

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II), Ni(II), Cu(II) С НЕКОТОРЫМИ ГИДРАЗОНАМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Проведен сравнительный анализ координационных соединений Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} с продуктами конденсации 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (гидазепам), никотиноил- и изоникотиноилгидразидов с пировиноградной кислотой. Рассмотрены их состав, строение и физико-химические свойства.

Ключевые слова: координационные соединения, кобальт(II), никель(II), медь(II), 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид, пиридиноилгидразоны, пировиноградная кислота.

В последние годы с целью создания новых эффективных лекарственных средств повышенный интерес у исследователей вызывает направление, связанное с модификацией известных фармакологических препаратов вовлечением их в координацию к биометаллам [1-3]. В этом плане перспективно, на наш взгляд, было синтезировать продукт конденсации 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (Hydr) – известного транквилизатора дневного типа (гидазепам) с пировиноградной кислотой (HPv), которая в свою очередь служит промежуточным продуктом превращения углеводов, белков и липидов [4].

В качестве комплексообразователей были выбраны кобальт(II), никель(II), медь(II), которые относятся к жизненно важным биометаллам [5-9].

Проведен сравнительный анализ хелатирующей способности впервые полученного лиганда (HydrHPv) – продукта конденсации Hydr и HPv и аналогичных продуктов конденсации [5, 6] широко применяемых в фармакологии гидразидов никотиновой и изоникотиновой кислот [10-12] по отношению к перечисленным выше ионам металлов.

Получен ряд новых координационных соединений:

– самосборкой из системы $\text{MCl}_2 - \text{Hydr} - \text{HPv} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ выделены комплексы $[\text{Co}(\text{HydrHPv})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Ni}(\text{HydrHPv})_2]$ (II), $[\text{Cu}(\text{HydrHPv})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (III) [7-9];

– взаимодействием синтезированных предварительно никотиноил- и изоникотиноилгидразонов пировиноградной кислоты (H_2NHPv , H_2IPv соответственно) [5] и хлоридов Co(II), Ni(II), Cu(II) в метаноле получены соединения $[\text{CoCl}(\text{HNPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (IV), $[\text{CoCl}(\text{HIPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (V), $[\text{NiCl}(\text{HNPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (VI), $[\text{NiCl}(\text{HIPv})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (VII), $[\text{CuCl}(\text{HNPv})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VIII), $[\text{CuCl}(\text{HIPv})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IX) [5, 6].

Комплексы I–IX охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, измерения электропроводности и магнитной восприимчивости, определена их термическая устойчивость [5-9]. Дополнительно, строение координационного узла соединений I–III, IX исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES) [6, 7, 9].

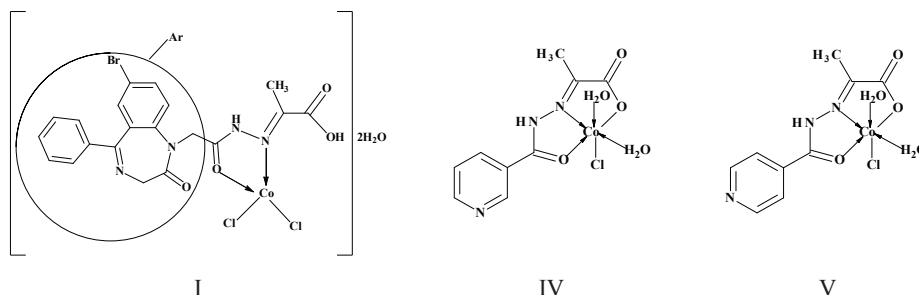
По результатам измерения электропроводности $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов в ДМСО соединения **I–IX** являются неэлектролитами [5-9].

Сравнительным анализом полученных характеристик комплексов Co^{2+} с HydrHPv (**I**) и с H_2NPv , H_2IPv (**IV**, **V**), обнаружено, что в **I** лиганд бидентатно координируется к Co(II) через карбоксилатный кислород и азотинитрогенный атом азота [5, 7]. Координационное число (КЧ) Co^{2+} равно четырем за счет дополнительного связывания с двумя атомами хлора. Следует отметить, что атом кислорода карбоксильной группы пировиноградной кислоты при этом остается вакантным (**I**), в отличие от **IV**, **V**, в которых он связан с кобальтом ковалентно. Наряду с этим, в **IV**, **V** координация также, как и в **I**, происходит через карбоксилатный кислород и азот азотинитрогенной группировки. Таким образом, лиганд в **IV**, **V** тридентатно координирован к Co(II) . КЧ Co^{2+} в соединениях **IV**, **V** дополняется до шести одним атомом хлора и двумя молекулами воды.

Термическое разложение **I**, **IV**, **V** происходит ступенчато. Первый низкотемпературный эндоэффект связан с дегидратацией – удалением двух кристаллизационных молекул воды (**I**) и двух внутрисферных – (**IV**, **V**). При дальнейшем термораспаде **I**, **IV**, **V** происходит элиминация в газовую фазу молекул HCl : двух для (**I**) и одной для (**IV**, **V**). Последующий нагрев **I**, **IV**, **V** приводит к глубокой окислительной термодеструкции органической части молекул [5, 7].

В ИК-спектре комплекса **I** отмечено отсутствие полос, ответственных за колебания аминогруппы и появление новой $\nu(\text{C}=\text{N}) - 1539 \text{ см}^{-1}$. Последнее указывает на то, что лиганд в нем является продуктом конденсации аминогруппы Hydr и карбонила HPv , т.е. гидразоном. Также обнаружено, что карбоксильная группа HPv в комплексе **I** не участвует в координации, так как в его ИК-спектре присутствует полоса $\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{COOH})} = 1681 \text{ см}^{-1}$. Наличие в этой области также $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1669 \text{ см}^{-1}$, вероятнее всего, относится к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ гидразидного фрагмента. В ИК-спектрах комплексов **IV** и **V**, в отличие от **I**, отсутствует полоса, ответственная за колебания вакантной карбоксильной группы, что можно расценить как результат её депротонирования и монодентатного связывания с Co^{2+} ($\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) = 238\text{-}239 \text{ см}^{-1}$) [13]. Полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ смещены в низкочастотную область примерно на 60 см^{-1} , по сравнению с аналогичными полосами в ИК-спектрах гидразонов – 1633 (**IV**) и 1634 (**V**). Смещение полосы $\nu(\text{C}=\text{N})$ в этих комплексах, к сожалению, зафиксировать не удалось, так как она накладывается на $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в области $1610\text{-}1612 \text{ см}^{-1}$. Указанное выше согласуется с появлением новых полос $\nu(\text{Co}-\text{O}) = 543 \text{ см}^{-1}$ (**III**), 530 см^{-1} (**IV**) 532 см^{-1} (**V**) и $\nu(\text{Co}-\text{N}) = 418 \text{ см}^{-1}$ (**I**), 415 см^{-1} (**IV**), 517 см^{-1} (**V**) [5, 7].

На основании данных, полученных методом ИК-спектроскопии, соединениям **I**, **IV**, **V** соответствуют формулы:



Дополнительная информация о строении координационного узла **I** получена в результате исследования, проведенного методом EXAFS-спектроскопии [7]. Модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS CoK-края поглощения комплекса **I** состоят из пика при малых r , который однозначно соответствует рассеянию на ближайшей координационной сфере (КС), состоящей из атомов азота и кислорода лигандов, и основного пика с большей амплитудой при $r = 2.70 \text{ \AA}$, который, в соответствии со строением лиганда, можно отнести к рассеянию на второй КС, состоящей из атомов хлора. Наилучшая подгонка параметров была получена при наличии двух атомов O/N в первой КС с расстояниями 2.02 \AA и двух атомов хлора во второй КС с радиусом 2.24 \AA , что подтверждает тетраэдрическое строение комплекса **I** (таблица).

Таблица

Структурные характеристики ближайшего окружения атомов кобальта, никеля, меди, полученные из подгонки EXAFS-данных (**R** – межатомные расстояния, **N** – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, **Q** – функция качества подгонки)

Соединение	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	Атом	Q, %
I	2	2,02	0,0030	O/N	1,6
	2	2,24	0,0045	Cl	
II	3	2,01	0,0035	O/N	0,5
	3	2,16	0,0035	O/N	
III	1	1,87	0,0030	N/O	4,7*
	2	1,96	0,0030	N/O	
	1	2,25	0,0035	Cl	
IX	2	1,96	0,0035	O/N	0,9
	1	2,21	0,0035	O(H ₂ O)	
	2	2,22	0,0050	Cl	

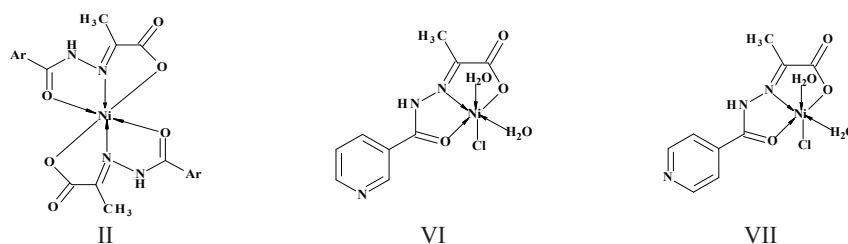
*Подгонка с окном $\Delta r = 1.1-1.2 \text{ \AA}$

Анализ результатов исследований соединений Ni^{2+} с HydrHPv (**II**) и с H_2NPv , H_2IPv (**VI**, **VII**) показал, что полученные комплексы различны по соотношению $\text{M:L} - 1:2$ в **II** и $1:1$ в **VI**, **VII** [5, 7].

Соединение **II** термически более устойчиво чем **VI** и **VII**, его плавление с разложением наблюдается при $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Термическое разложение **VI**, **VII** происходит однотипно ступенчато: первый низкотемпературный эндоэффект связан с удалением двух молекул воды, второй – с удалением по одной молекуле HCl. Последующий нагрев **VI**, **VII** приводит к глубокой окислительной термодеструкции органической части молекулы. Конечный продукт термораспада комплексов **II**, **VI**, **VII** представляет собой оксид Ni(II) [5, 7].

В ИК-спектрах комплексов Ni^{2+} [5, 7] отмечено появление новых полос $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$ (**II**), 1515 cm^{-1} (**VI**), 1513 cm^{-1} (**VII**), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1639 \text{ cm}^{-1}$ (**II**), 1630 cm^{-1} (**VI**), 1632 cm^{-1} (**VII**) и отсутствие полосы, ответственной за колебания вакантной карбоксильной группы, что можно расценить как результат её депротонирования и монодентатного связывания с Ni(II) ($\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) = 246$) (**II**), 247 (**VI**), 249 (**VII**) cm^{-1}) [13]. Таким образом, лиганды в соединениях **II** и **VI**, **VII** тридентатны, координация происходит через азометиновый атом азота,

карбонильный и карбоксилатный кислороды. КЧ Ni^{2+} равно шести как в **II**, так и в **VI**, **VII**, (в последних двух соединениях оно дополнено одним атомом хлора и двумя молекулами воды), что согласуется с данными термогравиметрии и ИК спектроскопии. Для соединений **II**, **VI**, **VII** предложены схемы строения:



На рис. 1 приведены МФТ EXAFS комплекса **II** и двумерные WT карты в r , k -координатах вейвлет-преобразования EXAFS функций. МФТ имеет основной пик при $r = 1.6 - 1.65 \text{ \AA}$.

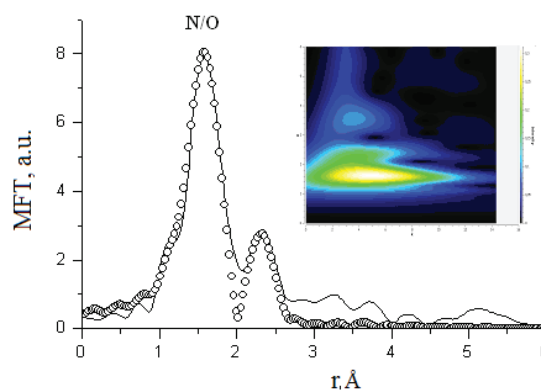


Рис. 1. МФТ EXAFS NiK-края поглощения для комплекса **II**

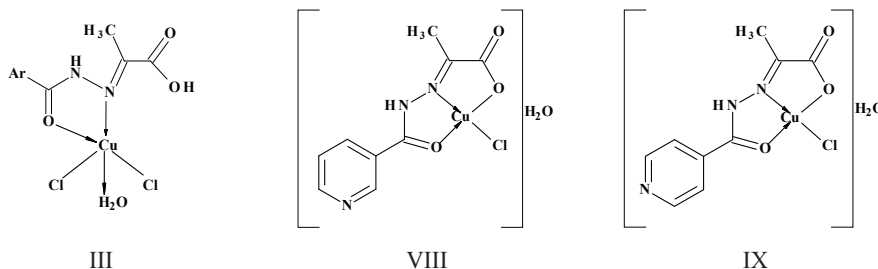
Из данных таблицы видно, что ближайшее окружение иона никеля в комплексе **II** состоит из 6 атомов: азота (2) и кислорода (4) на различных расстояниях [7], что подтверждает октаэдрическую геометрию координационного узла.

Анализ координационных соединений Cu^{2+} с HydrHPv (**III**) и с H_2NPv , H_2IPv (**VIII**, **IX**) [6, 8] показал значительное различие в структурах комплексов и в способе координации лигандов. Так, лиганд в **III** бидентатно координирован к $\text{Cu}(\text{II})$, а в **VIII**, **IX** – тридентатно. В координации участвуют карбонильный кислород, азотинитрогенный атом азота (**III**, **VIII**, **IX**), кислород карбоксилатной группы пировиноградной кислоты (**VIII**, **IX**), в то время как в соединении **III** это не наблюдается, что подтверждается также наличием полос поглощения соответствующих групп в их ИК-спектрах. КЧ комплексообразователя в **VIII**, **IX** дополнено до четырех одним атомом хлора, а в **III** – до пяти двумя атомами хлора и одной молекулой воды. Это также согласуется с данными термогравиметрии. Для **III** первый эндоэффект связан с удалением молекулы воды. При дальнейшем термораспаде происходит

удаление двух молекул HCl для **III**, а для **VIII**, **IX** по одной. Последующий нагрев **III**, **VIII**, **IX** приводит к глубокой окислительной термодеструкции органической части их молекул.

В ИК-спектрах **III**, **VIII**, **IX** отмечено низкочастотное смещение полос $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ примерно на 30-40 cm^{-1} , что подтверждает вовлечение соответствующих функциональных групп в координацию с Cu^{2+} . Обнаружены новые полосы $\nu(\text{Cu}-\text{O}) = 510 \text{ cm}^{-1}$ (**III**), 513 cm^{-1} (**VIII**), 510 cm^{-1} (**IX**) и $\nu(\text{Cu}-\text{N}) = 450 \text{ cm}^{-1}$ (**III**), 422 cm^{-1} (**VIII**), 426 cm^{-1} (**IX**) [6, 8].

В ИК-спектрах **VIII**, **IX**, в отличие от **III**, вместо характеристических полос группы $-\text{COOH}$ ($\nu_{\text{as}} = 1766 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} = 1425 \text{ cm}^{-1}$), появляются полосы карбоксилатных COO^- -групп ($\nu_{\text{as}} = 1614 \text{ cm}^{-1}$ (**VIII**), 1611 cm^{-1} (**IX**), $\nu_{\text{s}} = 1383 \text{ cm}^{-1}$ (**VIII**), 1380 cm^{-1} (**IX**)); ($\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) = 231 \text{ cm}^{-1}$) [13], что указывает на связывание лигандов в монодепротонированной форме. Ниже приведены схемы строения комплексов **III**, **VIII**, **IX**:



Количественные характеристики локального атомного окружения иона Cu^{2+} в комплексах (**III**, **IX**) получены из анализа CuK -края рентгеновских спектров поглощения этих соединений [9]. На примере соединения **IX** приведены модули Фурье-трансформант EXAFS-функций CuK -края (рис. 2).

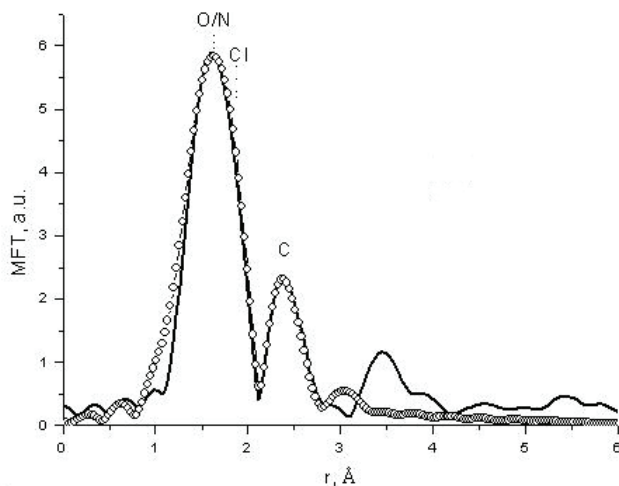


Рис. 2. МФТ EXAFS-функций CuK -края для комплекса **IX** (сплошная линия – эксперимент, кружками – расчет)

Исходя из предложенной структурной модели для этих соединений **III**, **IX**, был произведен расчет теоретического EXAFS, где лучшая аппроксимация к эксперименту была получена для модели первой КС, состоящей из двух атомов азота/кислорода, двух атомов хлора и одного атома кислорода, скорее всего, молекулы воды (**III**) и из трех атомов N/O и одного атома Cl (**IX**) (таблица).

На примере комплексов **III** и **IX** методом Фарадея была исследована зависимость магнитной восприимчивости от температуры (Т, К) в интервале 77,4 – 297 К. Расчет по результатам измерения показал, что $\mu_{\text{эфф}} = 1.83$ М.Б. и 1.79 М.Б. для **III** и **IX** соответственно не меняются в пределах указанных температур. Следовательно, данные соединения являются мономерами [6, 9].

Значения эффективных магнитных моментов подтверждают октаэдрическое строение комплексов **II**, **VI**, **VII** и тетраэдрическое – комплексов **I**, **IV**, **V** [5, 7].

Таким образом, на основании проведенного сравнительного анализа структуры, свойств координационных соединений **I–IX** были сделаны следующие выводы:

– независимо от состава, строения гетероциклического азотсодержащего фрагмента в молекулах HydrHPv, H₂NPv, H₂IPv образование комплексов **I–IX** происходит за счет связывания комплексообразователей с гидразидной функциональной группировкой кетонной формы лигандов;

– H₂NPv, H₂IPv во всех комплексах **IV–IX** – тридентатные, происходит депротонирование и связывание карбоксилатной группы HPv, при этом дентатность HydrHPv меняется в зависимости от комплексообразователя (к Co²⁺ и Cu²⁺ координирован бидентатно (**I**, **III**), без участия карбоксильной группы, а к Ni²⁺ – тридентатно (**II**));

– структура координационных соединений Co²⁺ и Cu²⁺ меняется в зависимости от лиганда: H₂NPv, H₂IPv – **IV**, **V**, **VIII**, **IX** – разнолигандные, формируются октаэдрические полиэдры (**IV**, **V**) и тетраэдрические (**VIII**, **IX**); для HydrHPv – **I**, **III** – разнолигандные, тетраэдр (**I**) и тригональная бипирамида (**III**);

– комплексы **II**, **VI**, **VII** отличаются по составу (Ni²⁺:HydrHPv в **II** = 1:2, Ni²⁺:H₂NPv(H₂IPv) в **VI**, **VII** = 1:1), представляют собой октаэдры (**II** – однороднолигандный, **VI**, **VII** – разнолигандные).

ЛИТЕРАТУРА

1. Холназаров Б.М., Бунятян Н.Д., Шахматов А.Н., Бобиев Г.М. Разработка иммунотропного лекарственного препарата на основе координационных соединений синтетического низкомолекулярного тимусного пептида с ионом железа // Химико-фармацевтический журнал. – 2014. – Т. 48, № 9. – С. 54-56.
2. Гурциева Д.А., Неёлова О.В. Биологическая роль магния и применение его соединений в медицине // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 8. – С. 165-166.
3. Басарева О.И., Заикин А.В., Хапчаева Д.А. Изучение биологической активности комплексных соединений металлов с некоторыми антимикробными средствами // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». – 2007. – №4. – С. 5-11.
4. Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф. Биологическая химия: Учебник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1998. – 704 с.
5. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В. Синтез и строение координационных соединений Co(II) и Ni(II) с пиридиноилгидразонами пировиноградной кислоты // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 4. – С. 32-41.
6. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Власенко В.Г. Синтез, строение и свойства координационных соединений Cu(II) с никотиноил- и изоникотиноилгидразонами пировиноградной кислоты // Журн. общей химии. – 2013. – Т. 83, № 9. – С. 1447-1451.
7. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Власенко В.Г., Левченков С.И., Павловский В.И. Характеристика координационных соединений Co(II), Ni(II) с 2-(7-бром-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-

- 1-ил)ацетогідразидом і продуктом його конденсації з пировиноградної кислотою // Журн. загальної хімії. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 105-111.
8. Пуля А.В., Сейфулліна І.І., Скороход Л.С., Ефимов Н.Н., Уголькова Е.А., Минин В.В. Координаційні сполучення Cu(II) з 2-(7-бромо-2-оксо-5-феніл-3Н-1,4-бенздіазепін-1-ил)ацетогідразидом і продуктом його конденсації з пировиноградної кислотою // Журн. неорган. хімії. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 41-45. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X16010207>.
 9. Пуля А.В., Сейфулліна І.І., Скороход Л.С., Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Левченко С.И. Характеристика координаційних сполучень Cu(II) з 2-(7-бромо-2-оксо-5-феніл-2,3-дигідро-1Н-1,4-бенздіазепін-1-ил)ацетогідразидом і продуктом його конденсації з пировиноградної кислотою // Журн. загальної хімії. – 2016. – Т. 86, № 10. – С. 1728-1731.
 10. Shrivastav A., Singh N.K., Singh S.M. Synthesis, characterization and antitumor studies of Mn (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes of N-nicotinoyl-N'-o-hydroxythiobenzhydrazide // Biometals. – 2003. – Vol. 16, N 2. – P. 311-320. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020611428001>
 11. Васильев Д.Ю., Бояришинов В.Д., Михалев А.И., Юшкова Т.А. Синтез і біологічна активність гідразидів піридин-2-карбонової кислоти. // Всероссийская научно-практическая конференция «Молодежная наука 2016: технологии, инновации». – Пермь, 2016. – 363 с.
 12. Ким М.Е., Мурзагулова К.Б., Степанова Э.Ф. Исследование биодоступности лекарственного препарата Изониазид-Д таблетки диспергируемые // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 3. – С. 766-769.
 13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. – 411 с.

Стаття надійшла до редакції 07.10.2016

А. В. Пуля, І. І. Сейфулліна, Л. С. Скороход

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна; email: lborn@ukr.net

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК CO(II), NI(II), CU(II) З ДЕЯКИМИ ГІДРАЗОНАМИ ПИРОВИНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ

Проведено порівняльний аналіз координаційних сполук Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} з продуктами конденсації 2-(7-бромо-2-оксо-5-феніл-3Н-1,4-бенздіазепін-1-ил)ацетогідразиду (гідазепаму), нікотинойл- і ізонікотинойлгідразидів з пировиноградною кислотою. Розглянуто їх склад, будову і фізико-хімічні властивості.

Ключові слова: координаційні сполуки, кобальт(II), нікель(II), мідь(II), 2-(7-бромо-2-оксо-5-феніл-3Н-1,4-бенздіазепін-1-ил)ацетогідразид, піридиноілгідразони, пировиноградна кислота.

A. V. Pulya, I. I. Seifullina, L. S. Skorokhod

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: lborn@ukr.net

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF CO(II), NI(II), CU(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH SOME HYDRAZONEZ OF PYRUVIC ACID

Conducted comparative analysis of the coordination compounds of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} with condensation products of 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-1-yl) acetohydrazide – Hydazepam (Hydr), nicotinoyl- and isonicotinoyl hydrazones (H_2N , H_2I) with pyruvic acid (HPv): $[Co(HydrHPv)Cl_2] \cdot 2H_2O$ (I), $[Ni(HydrPv)_2]$ (II), $[Cu(HydrHPv)$

(H₂O)Cl₂] (III), [CoCl(HNPv)(H₂O)₂] (IV), [CoCl(HIPv)(H₂O)₂] (V), [NiCl(HNPv)(H₂O)₂] (VI), [NiCl(HIPv)(H₂O)₂] (VII), [CuCl(HNPv)]·H₂O (VIII), [CuCl(HIPv)]·H₂O (IX). Complexes characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, electrical conductivity, and magnetic susceptibility. Thermal stability of the complexes has been characterized. Structure of the coordination node of the complexes has been determined by EXAFS-spectroscopy.

Regardless of composition, structure by heterocyclic nitrogen-containing moiety of the molecules HydrHPv, H₂NPv, H₂IPv formation of I-IX complexes is due to binding of complexing with a hydrazide functional group ketone form of the ligands.

Ni²⁺ complexes II, VI, VII are different by composition (Ni²⁺:HydrHPv в II = 1:2, Ni²⁺:H₂NPv(H₂IPv) в VI, VII = 1:1). Co²⁺, Cu²⁺ complexes with the same composition (M²⁺:ligand = 1:1).

H₂NPv, H₂IPv in all complexes IV-IX – tridentate, occurs deprotonation and bonding carboxylate group HPV. HydrHPv coordinated to the Co²⁺, Cu²⁺ bidentate (I, III), without participation of the carboxylic group, and to the Ni²⁺ – tridentate (II).

Keywords: coordination compounds, cobalt(II), nickel(II), copper(II), 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide, pyridinoylhydrazones, pyruvic acid

REFERENCES

- Holnazarov B.M., Bunyatyan N.D., Shahmatov A.N., Bobiev G.M. *Razrabotka immunitropnogo lekarstvenno-go preparata na osnove koordinacionnyh soedinenij sinteticheskogo nizkomolekulyarnogo timusnogo peptida ionom zheleza* Himiko-farmacev. zhurn., 2014, vol. 48, no 9, pp. 54-56.
- Gurcieve D.A., Neyolova O.V. *Biologicheskaya rol' magniya i primeneniye ego soedinenij v medicine*. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya, 2014, no 8, pp. 165-166.
- Basareva O.I., Zaikin A.V., Hapchaeva D.A. *Izucheniye biologicheskoy aktivnosti kompleksnyh soedinenij metallov s nekotorymi antimikrobnymi sredstvami*. Kurskij nauchno-prakticheskij vestnik «Chelovek i ego zdorov'e», 2007, no 4, pp. 5-11.
- Berezov T.T., Korovkin B.F. *Biologicheskaya himiya: Uchebnik. – 3-e izd., pererab. i dop.* Moscow, Medicina, 1998, 704 p.
- Pulya A.V., Seifullina I.I., Shmatkova N.V. *Synthesis and structure of coordination compounds by Co (II) and Ni (II) with pyridinoylhydrazones of pyruvic acid* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 4, pp. 32-41.
- Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Vlasenko V.G. *Synthesis, structure, and properties of the Cu(II) coordination compounds with the pyruvic acid nicotinoyl and isonicotinoyl hydrazones* Russ. J. General. Chem., 2013, vol. 83, no 9, pp. 1673-1677. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213090089>.
- Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Vlasenko V.G., Levchenkov S.I., Pavlovskii V.I. *Characterization of the coordination compounds of Co(II) and Ni(II) with 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide and condensation product with pyruvic acid*. Russ. J. General. Chem., 2015, vol. 85, no 1, pp. 97-103. <http://dx.doi.org/10.1134/S107036321501017X>.
- Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Efimov N.N., Ugoikova E.A., Minin V.V. *Copper(II) coordination compounds with 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide and products of its condensation with pyruvic acid*. Russ. J. Inorg. Chem., 2016, vol. 61, no. 1, pp. 38-42. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023616010204>.
- Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S., Vlasenko V.G., Zubavichus Y.V. Levchenkov S.I. *Characterization of Cu(II) coordination compounds with 2-(7-bromo-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-1-yl)acetohydrazide and a product of its condensation with pyruvic acid* Russ. J. General. Chem., 2016, vol. 86, no 10, pp. 2375-2378. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363216100212>.
- Shrivastav A., Singh N.K., Singh S.M. *Synthesis, characterization and antitumor studies of Mn (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes of N-nicotinoyl-N'-o-hydroxythiobenzhydrazide* Biometals, 2003, vol. 16, no 2, pp. 331-320. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020611428001>
- Vasil'ev D.Yu., Boyarshinov V.D., Mihalev A.I., Yushkova T.A. *Sintez i biologicheskaya aktivnost' gidrazidov piridin-2-karbonovoy kisloty*: Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Molodezhnaya nauka 2016: tekhnologii, innovacii». – Perm', 2016, 363 p.
- Kim M.E., Murzagulova K.B., Stepanova E.F. *Bioavailability research of drug Isoniazid-D tablets dispersible*. Fundamental research, 2014, no 3, pp. 766-769.
- Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Trans. from English. Moscow, Mir, 1966, 411 p.