

ТАУТОМЕРИЯ И РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КООРДИНАЦИИ ГИДРАЗИДОВ И ГИДРАЗОНОВ В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ ГЕРМАНИЯ (IV) И ОЛОВА (IV)

Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И.

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, химический факультет, Одесса, Украина
e-mail: nshmatkova@ukr.net*

Гидразиды ароматических и пиридинкарбоновых кислот и соответствующие гидразоны наиболее детально изучены в процессах комплексообразования с солями d- металлов. Установленные при этом закономерности невозможно распространить на реакции указанных лигандов с тетрахлоридами германия и олова (MCl_4) в силу особенностей их физических и химических свойств.

В докладе обобщены результаты систематических исследований, цель которых выявить факторы, определяющие способность гидразидов и гидразонов к хелатированию, связыванию с комплексообразователем в определённой таутомерной форме конкурентной координации. Подбором лигандов, отличающихся наличием, природой и расположением заместителей в их молекулах, растворителей различной природы (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CN , C_6H_6 и их смесей), варьированием мольных соотношений MCl_4 : лиганд разработаны методики синтеза координационных соединений. Получена их полная характеристика с использованием методов элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, ИК, электронной, ^1H и ^{13}C ЯМР, EXAFS спектроскопии, магнетохимии, рентгенодифракционных измерений и квантово-химических расчетов. Выявлена корреляция данных PCA с результатами физико-химических методов исследования комплексов.

В результате исследования систем « MCl_4 – гидразиды R-бензойных ($\text{R} = \text{H}$, OH , NH_2 , OCH_3 , Br), 3-R-2-нафтойных ($\text{R} = \text{H}$, OH) и пиридинкарбоновых кислот – Solv» и «R- бензоил-(3-R-2-нафтоил-, пиридиноил)гидразоны различных замещённых бензойного, 1-нафтойного и 2-пиридинальдегидов – MCl_4 – Solv», «гидразиды – MCl_4 – альдегиды – Solv» ($\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}$, CH_3CN) выявлено, что конкурирующая способность комплексообразования по отношению к сольволизу MCl_4 зависит от дентатности лиганда и природы растворителя. Определена реакционная способность гидразидных комплексов олова по отношению к ароматическим альдегидам. Установлено, что на состав образующихся продуктов (гидразон либо соответствующий комплекс с определённым координационным узлом $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}/\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ и таутомерной формой лиганда) оказывает влияние наличие и природа заместителей в их молекулах. Проведено сравнение эффективности вариантов синтеза комплексов олова (IV) с гидразонами.

Найден оригинальный способ фиксации енольной формы лигандов в комплексах олова (IV) введением экзохелатного протоноакцепторного заместителя в их молекулы, при этом образуются цвиттер-ионные соединения. В случае германия указанные лиганды координируются в форме гидрохлоридов. На основе этих комплексов синтезированы нетривиальные тетрахлорометаллаты (II) – $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{H})_2][\text{MCl}_4]$, где $\text{M} = \text{Co}$, Zn , Fe ; H_2L – пиридиноил- и 2-, 4- аминобензоилгидразоны 2-гидроксиарилальдегидов. Получены комплексы олова (IV) с продуктами двойной конденсации гидразидов 2-, 4-аминобензойных кислот и ароматических альдегидов (для цвиттер-ионных соединений определён центр локализации протона методом PCA). Выявлены закономерности образования координационных узлов $\{\text{GeCl}_2\text{O}_2\text{N}_2$, GeO_4N_2 , $\text{GeCl}_2\text{O}_3\text{N}$, $\text{GeCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ и $\{\text{SnCl}_4\text{ON}$, $\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}\}$ в соединениях разного типа (внутрикомплексные для Ge (IV) и молекулярные хелаты, внутрикомплексные, ониевые и цвиттерионные в случае Sn (IV)) и определены их структурные параметры. Установлены особенности супрамолекулярной организации архитектурных ансамблей координационных соединений за счет образования различных типов водородных связей, π - стэкинг и диполь -дипольного взаимодействий.

В результате проведенных исследований была получена сравнительная характеристика комплексообразующей способности тетрахлоридов по отношению к указанным гидразонам: 1) в случае германия образуются комплексы состава $\text{Ge} : \text{L} = 1 : 1$ и $1 : 2$, а для олова – только $1 : 1$; 2) в комплексах германия реализуется только енольная форма би- или тридентатно циклически координированного гидразона, а в случае олова (IV) можно направленно получать комплексы как с кетонной, так и с енольной формой би- либо тридентатного лиганда (соответственно центры координации: $\text{O}(\text{C}=\text{O}) / \text{O}(\text{C}-\text{O}) - \text{N}(\text{NH}_2) / \text{N}(\text{C}=\text{N})$, $\text{O}(\text{C}=\text{O}) / \text{O}(\text{C}-\text{O}) - \text{N}(\text{C}=\text{N}) - \text{O}(\text{Ph})$); 3) заместители в гидразидном фрагменте молекул лигандов (OH , NH_2 , Npy) не участвуют в координации с германием и оловом из-за внутримолекулярной водородной связи с амидной ($\text{HO}\dots\text{HN}-$) или оксиазинной ($\text{OH}\dots\text{N}=\text{O}$) группами либо протонируются, при этом в случае германия заряд на лиганде ($\text{L}\cdot\text{H}^+$) компенсируется за счет хлорид-иона ($\text{L}\cdot\text{HCl}$), а в комплексах олова – отрицательным, сосредоточенным на атомах кислорода его координационного узла.

В рамках доклада будут также обсуждены основные направления и перспективы использования координационных соединений германия (IV) и олова (IV) в качестве противовоспалительных препаратов, действие которых не будет сопровождаться побочными эффектами, противомикробных – на фоне микробной резистентности, а также в качестве модификаторов липополисахаридов, с целью изменения их эндотоксических свойств, и активаторов(ингибиторов) ферментов.