

На правах рукописи



Фурсина Ангелина Борисовна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II) С
НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 5-НИТРОФУРАН-2-АМИДРАЗОНА**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар - 2006

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Кубанского государственного университета

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Доценко Сергей Павлович

кандидат химических наук, доцент
Двадненко Марина Владимировна

Ведущая организация - Ростовский государственный университет

Защита состоится 30 марта 2006 г. в 14.00 часов в ауд. 231 на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Кубанского государственного университета: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан 18 февраля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
доцент



Киселева Н.В.

2006А
4623

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Несмотря на то, что синтез и исследование координационных соединений с азометиновыми лигандами осуществляется давно, интерес к ним сохраняется до сих пор, что связано, главным образом, с возможностью широкого варьирования строения азометиновой лигандной системы, существенно влияющей на физико-химические свойства и структуру комплексных соединений. Исследование в области координационной химии азометинов позволяет направленно создавать новые материалы с практически важными оптическими и магнитными свойствами, металлосодержащие мономеры и полимеры, фотохромные и жидкокристаллические системы, а также биологически активные объекты.

Как показали последние исследования весьма интересными объектами изучения являются нитрофурансодержащие азометины, в частности, производные 5-нитрофуран-2-амидразона, которые имеют большое практическое значение, так как обладают высокой противомикробной активностью при низкой токсичности. В научной литературе присутствуют отрывочные сведения, посвященные комплексным соединениям 3d-элементов с нитрофурановыми производными азометинов, в связи с чем изучение этих соединений безусловно является актуальным.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темой научно-исследовательской работы кафедры общей и неорганической химии Кубанского государственного университета (№ государственной регистрации 01178695675) в соответствии с планом РАН по направлению «Координационные соединения и материалы на их основе».

Цель работы состояла в определении условий синтеза и изучении состава, строения и физико-химических свойств соединений кобальта, никеля и меди с новыми нитрофурансодержащими азометинами.

При этом решались следующие задачи:



- 1 Синтез 5-нитрофуран-2-амидразона и его производных; синтез и выделение в твердом виде комплексных соединений хлоридов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с указанными азометинами.
- 2 Изучение состава и свойств полученных комплексных соединений, установление способа координации ионов d-элементов с нитрофурансодержащими азометинами, содержащими несколько донорных центров методами молекулярной спектроскопии. определение геометрии молекул комплексных соединений по данным физических методов исследования.
3. Изучение биологической активности исследуемых комплексных соединений.

Научная новизна: Осуществлен синтез новых производных 5-нитрофуран-2-амидразона и 15 новых комплексных соединений кобальта (II), никеля (II), меди (II) на их основе. Физико-химическими методами определены состав, предполагаемое строение и способы координации синтезированных комплексных соединений, изучена биологическая активность исследуемых комплексных соединений.

Практическая ценность работы: синтезированные комплексные соединения могут найти применение при лечении заболеваний животных, так как оказывают сильное ингибирующее действие на развитие патогенных микроорганизмов *in vitro*, что подтверждено исследованиями, проведенными в Кубанском государственном аграрном университете.

Полученные теоретические и экспериментальные данные физико-химических исследований синтезированных комплексных соединений представляют вклад в развитие современной бионеорганической химии и могут быть использованы в научных исследованиях Ростовского, Новосибирского и других университетах, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН и др.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: «Химия для медицины и ветеринарии» (Саратов, 1998); I Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 1999); I Международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов» (Москва, 2001); II Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону, 2003); XXII Всероссийском Чугаевском совещании по координационной химии (Кишинев, 2005).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы нашло отражение в 13 публикациях.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 140 страницах, содержит 15 рисунков и 14 таблиц. Библиография включает 151 наименование работ российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе дан обзор литературных данных, которые отражают методы синтеза, исследование состава и строения координационных соединений d-элементов с азотсодержащими органическими лигандами. Систематизированы данные по изучению координационных соединений различных переходных металлов с азометинами, а также представлен анализ свойств и области приме-

ления некоторых комплексных соединений d-элементов с азотсодержащими лигандами.

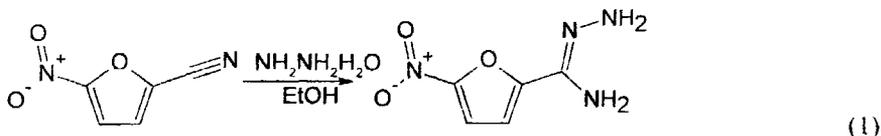
Во второй главе приведена генеалогическая схема использованных в работе лигандов, описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений кобальта (II), никеля (II), меди (II) на их основе, там же представлены данные элементного анализа синтезированных соединений.

В третьей главе представлены результаты исследования синтезированных лигандов и их комплексных соединений методами термогравиметрии и ИК-, УФ-, ЭПР- и ЯМР(^1H)- спектроскопии.

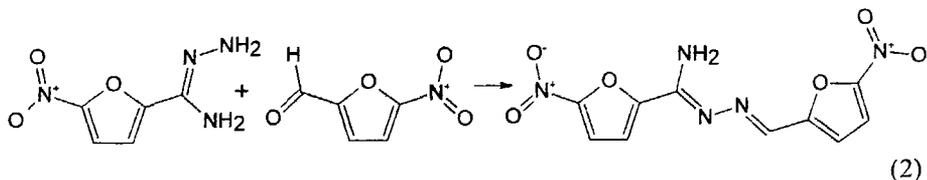
1. Синтез и возможные таутомерные формы используемых лигандов.

Синтез лигандов осуществлялся под руководством д.х.н. Павлова П.А.

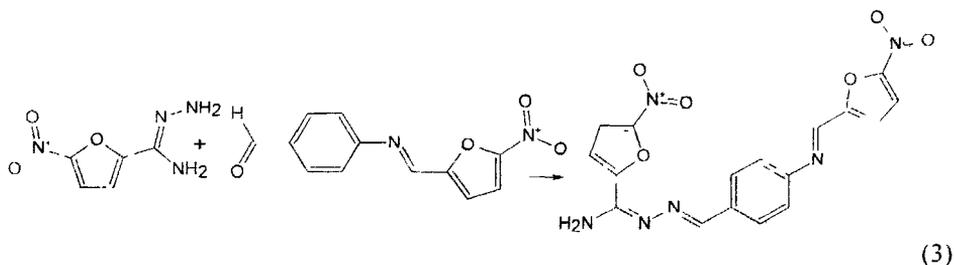
5-нитрофуран-2-амидразон (**L1**) получали из 5-нитро-2-цианфурана и гидразингидрата по уравнению 1.



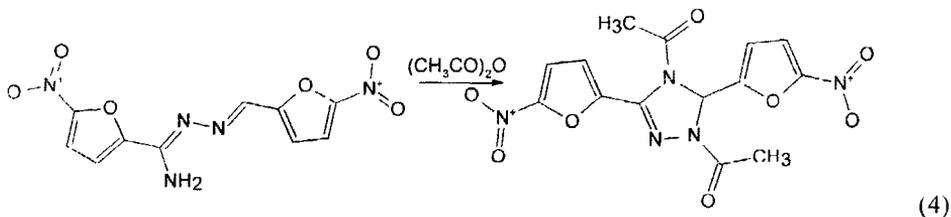
N-(5-нитрофурфуриден-2)-5-нитрофуран-2-амидразон (**L2**) получали из **L1** и нитрофурфуурола по уравнению 2.



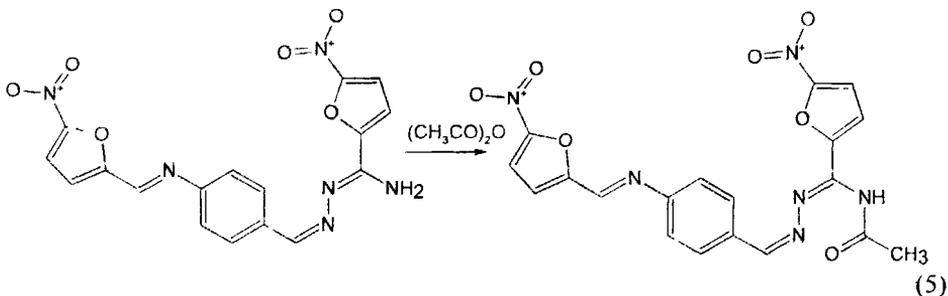
N^3 -[4-(5-нитрофурфуриден-2-амино)-бензилиден]-5-нитрофуран-2-амидразон (**L3**) получали из **L1** и 4-[N-(5-нитрофурил-2-амино)метил]бензальдегида по уравнению 3.



Ацилированием лигандов **L2** и **L3** нами были синтезированы по уравнениям (4, 5) следующие соединения: 1,4-диацетил-3,5-ди(5-нитро-2-фурил)- Δ^2 -1,2,4-триазалин (**L4**):



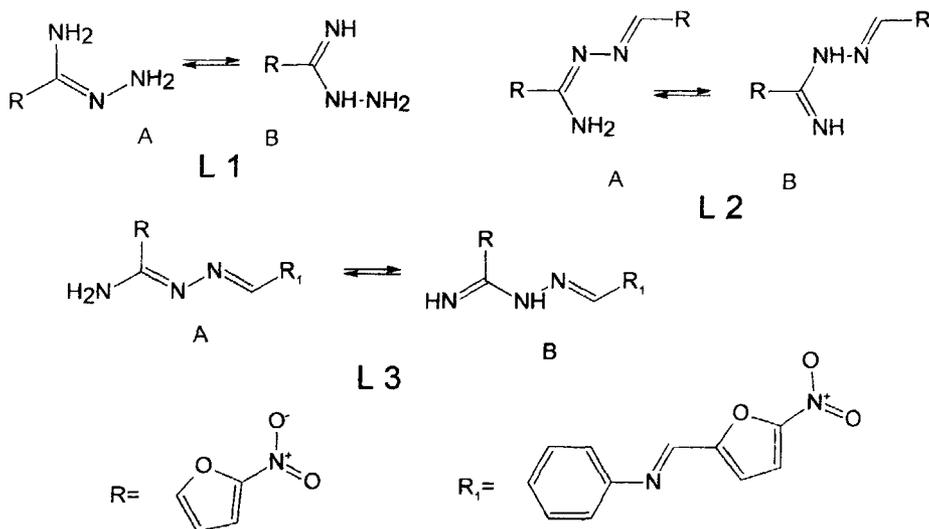
и N^1 -ацетил- N^3 -[4-(5-нитрофурфуриден-2-амино)бензилиден]-5-нитрофуран-2-амидразон (**L5**):



Строение синтезированных лигандов подтверждено данными элементного анализа и ИК-, УФ- и ЯМР(H^1)- спектроскопии. Молекулы **L1**, **L2** и **L3**, имея в своем составе систему кратных связей, а также атомы с неподеленными парами электронов и подвижные атомы водорода, могут существовать в виде двух гаутомерных форм, представленных уравнениями 6. В зависимости

от конкретных условий (температуры, природы растворителя) одна из форм может быть более предпочтительной. Кроме того на стабилизацию одной из форм может также влиять природа иона-комплексообразователя.

Так как в лигандах **L1**, **L2**, **L3** присутствуют несколько донорных атомов, то при образовании координационных соединений возможны также и различные способы координации с ионом комплексообразователем, приводящие к стабилизации одной из таутомерных форм.



(6)

2. Синтез и термическое исследование координационных соединений.

Синтез комплексных соединений осуществлялся при смешивании ацетоновых или 1,4-диоксановых растворов реагентов в различных мольных соотношениях металл:лиганд (1:1, 1:2, 1:3), однако во всех случаях в твердом виде выделялись комплексные соединения состава 1:2 ($MCl_2L_2 \cdot 2H_2O$), что подтверждается данными элементного анализа (табл.1). Полученные комплексные соединения малорастворимы в полярных и нерастворимы в неполярных растворителях

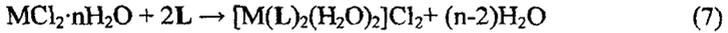
Таблица 1

Физико-химические характеристики комплексных соединений I-XV.

Соединение		Т _{пл.} °С	Цвет	Найдено, % Вычислено, %				
№	Формула			С	Н	N	Cl	M
I	[Co(L1) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	178	Серый	23,55	3,11	22,21	14,01	11,45
				23,71	3,16	22,13	14,03	11,64
II	[Ni(L1) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	191	Темно-коричневый	23,70	3,14	20,45	14,04	11,55
				23,72	3,19	22,15	14,01	11,61
III	[Cu(L1) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	205	Серо-коричневый	23,42	3,10	21,98	13,83	11,99
				23,51	3,13	21,94	13,91	12,45
IV	[Co(L2) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	292	Красно-коричневый	31,89	2,43	18,63	9,39	7,81
				31,93	2,41	18,62	9,43	7,83
V	[Ni(L2) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	>350	Черный	31,78	2,92	18,67	9,39	7,42
				31,94	2,95	18,63	9,43	7,80
VI	[Cu(L2) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	283	Зеленый	31,55	2,35	18,23	9,32	8,27
				31,71	2,40	18,51	9,37	8,39
VII	[Co(L3) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	>250	Темно-оранжевый	42,61	2,94	17,54	7,40	6,15
				42,55	2,96	17,39	7,36	6,12
VIII	[Ni(L3) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	>250	Черный	42,62	2,95	17,54	7,40	6,12
				42,69	2,97	17,55	7,32	6,14
IX	[Cu(L3) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	>250	Темно-красный	42,40	2,93	17,45	7,36	6,59
				42,31	2,95	17,45	7,32	6,55
X	[Co(L4) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	192	Коричневый	36,55	2,86	15,19	7,50	6,30
				36,54	2,85	15,22	7,70	6,40
XI	[Ni(L4) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	185	Темно-зеленый	36,50	2,81	15,19	7,65	6,30
				36,51	2,84	15,21	7,71	6,37
XII	[Cu(L4) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	215	Зеленый	36,29	2,80	15,12	7,65	6,92
				36,32	2,83	15,13	7,66	6,97
XIII	[Co(L5) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	155	Изумрудный	43,75	3,06	16,12	6,85	5,65
				43,78	3,09	16,12	6,80	5,65
XIV	[Ni(L5) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	210	Светло-коричневый	43,75	3,05	16,12	6,70	5,60
				43,79	3,09	16,13	6,80	5,63
XV	[Cu(L5) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	145	Светло-коричневый	43,55	3,08	16,07	6,75	6,06
				43,58	3,08	16,05	6,77	6,07

На кривых ДТА для комплексных соединений наблюдается эндозффект в области 85-110°С с общей потерей массы (для комплекса III, например, Δm ≈ 20,9 %), соответствующий отщеплению двух молекул HCl и двух молекул H₂O. Так как молекулы воды отщепляются вместе с хлористым водородом, можно предположить, что они находятся во внутренней, а атомы хлора - во внешней сфере комплекса. Это хорошо согласуется с тем фактом, что галогены находятся

в конце спектрохимического ряда и представляют собой слабые лиганды для ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и, поэтому, в первую очередь во внутреннюю сферу иона-комплексообразователя координируются молекулы воды. Следовательно, при синтезе комплексных соединений, согласно данным элементного и термогравиметрического анализов, образуются координационные соединения состава: $[\text{M}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. При этом комплексообразование идет по схеме:



3. Строение комплексных соединений по данным молекулярной спектроскопии.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) лигандов наблюдаются полосы поглощения разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в УФ-области 210 – 330 нм ($Lg \epsilon = 3,8 - 4,2$) и в видимой области 330 – 410 нм ($Lg \epsilon = 3,9 - 4,3$) (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики электронных спектров поглощения соединений

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$lg \epsilon$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$lg \epsilon$
L1	-	-	366	4,12
L2	291	3,79	406	4,32
L3	290	3,92	407	4,01
L4	323	4,54	-	-
L5	279	3,6	-	-
$[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	-	-	391	4,15
$[\text{Ni}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	-	-	387	4,11
$[\text{Cu}(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	-	-	389	4,24
$[\text{Co}(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	305	3,88	410	4,05
$[\text{Ni}(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	310	4,31	412	4,38
$[\text{Cu}(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	307	4,74	406	3,97
$[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	288	4,08	413	4,23
$[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	333	4,54	-	-
$[\text{Cu}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	329	4,57	-	-
$[\text{Co}(\text{L5})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	312	3,57	-	-
$[\text{Ni}(\text{L5})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	311	3,64	-	-
$[\text{Cu}(\text{L5})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	347	3,62	-	-

Полосы в видимой области спектра обусловлены наличием сопряжения в структуре лигандов и определяют цвет комплексов; (вклад поглощения запре-

ценных $d-d$ переходов ионов изучаемых металлов в 1000 раз меньше и нами не исследовался)

В образующихся комплексных соединениях полосы сопряженных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов багохромно сдвинуты по сравнению с их положением в некоординированных лигандах.

В ИК спектрах всех комплексных соединений наблюдается широкая полоса средней интенсивности и диффузного характера с максимумом в области $3250-3350\text{см}^{-1}$, которая относится нами к колебаниям ОН-связей молекул связанной воды, находящейся во внутренней координационной сфере изучаемых комплексов. Так как внутрисферная вода находится в аксиальном положении, то ее полосы поглощения не закрывают полосы поглощения колебаний $\nu(\text{C-H})$ фуранового кольца и $\nu(\text{N-H})$ аминогрупп лиганда.

В спектрах комплексных соединений полосы 3427 и 3314 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям группы NH_2 амидразонного фрагмента лиганда смещаются в длинноволновую область, что свидетельствует об участии в координации концевых аминогрупп. Наличие двух полос поглощения валентных колебаний N-H характеризует присутствие лиганда в таутомерной форме **A**. В спектрах изучаемых комплексных соединений полоса поглощения 1589см^{-1} деформационных колебаний NH_2 -групп смещается до $1621\text{см}^{-1} - 1619\text{см}^{-1}$, что также свидетельствует об участии данных групп в комплексообразовании. Смещение полос поглощения обеих аминогрупп в ИК спектре свидетельствуют о бидентатной координации иона-комплексообразователя с **L1**.

Неизменность полосы поглощения 1652см^{-1} , соответствующей колебаниям связи C=N , в спектрах свободного лиганда и его комплексных соединений исключает ее участие в координации и косвенно подтверждает бидентатную координацию **L1** с образованием хелатного цикла.

Так как атомы азота неравноценны, то в дальней ИК области наблюдаются две полосы, соответствующие колебаниям связей металл-лиганд (табл.

3). Полосы валентных колебаний связей М-N наблюдаются при 426-448 см⁻¹ и отсутствуют в ИК спектрах лиганда.

Таблица 3

Полосы поглощения (см⁻¹) ИК-спектров (L1) и его комплексных соединений.

Отнесение	Соединение			
	L1	[Co(L1) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	[Ni(L1) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	[Cu(L1) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂
ν_s (OH)		3300 ш	3300 ш	3300 ш
ν_{as} (NH ₂)	3427 сл.	3361 сл.	3357 сл.	3359 сл.
ν_s (NH ₂)	3314 сл.	3288	3279	3285
ν_{as} (C-I) ф.к.	3183	3181 ш	3180	3179
ν_s (C-H) ф.к.	3139	3080 сл	3084	3086
ν (C=N)	1652 ср	1653 сл.	1650 сл.	1655 сл.
δ (NH ₂)	1589 ср.	1621 сл.	1622 сл.	1619 сл
ν (C=C) ф.к	1570 ср.	1570 сл.	1571 сл.	1570 ср.
ν_{as} (NO ₂)	1546 с.	1541 ср	1543 ср.	1544 ср.
ν_s (NO ₂)	1353 с.	1352 с.	1353 ср.	1353 ср.
ν (C-N)	1249 ср.	1247 сл.	1245 сл.	1246 сл.
$\nu_{\phi} + \delta$ (C-H)	1023	1021	1022	1020
δ (C-H) ф.к.	969	967	965	968
δ (C-H) ф.к. внепл.	804	807	805	808
ν (M-N(1))	-	435 ср.	432 сл.	448 ср.
ν (M-N(2))	-	428 сл.	426 сл.	442 сл.

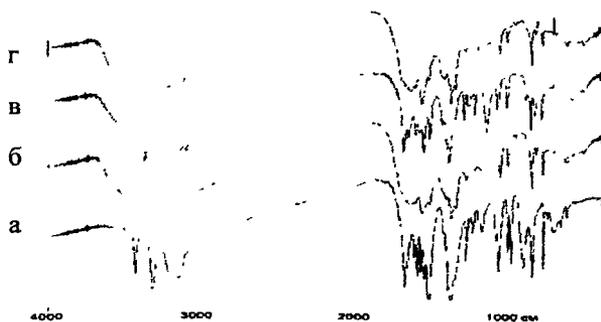


Рис. 1. ИК-спектры L1 (а) и комплексных соединений (в КВг): [Co(L1)₂(H₂O)₂]Cl₂ (б); [Ni(L1)₂(H₂O)₂]Cl₂ (в); [Cu(L1)₂(2H₂O)₂]Cl₂ (г).

Сравнение спектра L1 со спектрами его комплексных соединений с ионами d-элементов показало (рис. 1), что положения полос поглощения колебаний

фуранового кольца (ф.к.), в спектрах всех комплексных соединений почти не изменяются, что свидетельствует о неучастии данной структуры в координации. Аналогичный эффект наблюдается и для полос поглощения 1546 см^{-1} и 1353 см^{-1} , соответствующих колебаниям нитрогруппы (табл 3).

Исходя из ИК-спектров комплексных соединений лиганда **L2** можно предположить, что в комплексообразовании принимает участие его форма **B**, так как в ИК-спектрах комплексных соединений **L2** наблюдается только одна полоса поглощения в области 3380 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию вторичной амино-группы формы **B**, не участвующей в координации с ионами металлов. Поглощение же иминной группы формы **B** (участвующей в координации) реализовано в виде уширенной полосы с максимумом в области $3450\text{-}3350 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 4
Полосы поглощения (см^{-1}) ИК-спектров **L2** и его комплексных соединений

Отнесение	Соединение			
	L2	$[\text{Co}(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
ν (OH)		3350 ш	3250 ш	3350 ш
ν (>N-H)		3380 ср	3380 ср	3380 ср
ν (=N-H)	3376 ср	3371 ср	3368 ср	3375 ср
ν (N-H)	3330 ср.	3328 пл.	3329 пл.	3329 пл.
ν (C-H) (ф.к.)	3151 ср.	3149 ср.	3147 ш.	3150 ш
ν (C=N)	1646 ср.	1631 ср.	1631 ср.	1633 ср.
δ (N-H)	1611 сл	1607 сл.	1609 сл.	1609 сл.
$\nu_{\text{ас}}$ (C=C) ф.к.	1612 с.	1610 ср.	1611 ср.	1611 ср.
ν_s (C=C) ф.к.	1521 ср.	1520 ср.	1521 ср.	1520 ср.
$\nu_{\text{ас}}$ (NO ₂)	1522	1521	1520	1520
ν_s (NO ₂)	1349 с.	1347 сл.	1348 сл.	1350 сл.
ν (C-N)	1247 ср.	1245 сл.	1246 сл.	1243 сл.
ν ф.к.+ δ (C-H)	1024	1022	1021	1023
δ (C-H)ф.к.	969	967	967	968
δ (C-H)ф.к. внепл.	818	817	816	817
ν (M-N(1))	-	390	408	414
ν (M-N(2))	-	385	400	397

Полоса поглощения азометиновой группы **L2** в области 1646 см^{-1} смещается до 1630 см^{-1} и уменьшается по интенсивности, что связано с сопряжением,

возникающим при координации. Исходя из этих данных, нами было предположено, что в комплексных соединениях данный лиганд присутствует в таутомерной форме **B**. Положения полос поглощения фурановых колец и нитрогруппы **L2** (табл. 4) существенных изменений не претерпевают, что исключает участие в координации этих групп.

Таким образом координация **L2** с 3d-элементами осуществляется посредством атомов азота имминной и азометиновых групп с образованием хелатного пятичленного цикла.

В спектрах комплексных соединений с лигандом **L3** полосы поглощения валентных колебаний NH_2 -группы лиганда (3445, 3374, 3332 см^{-1}) смещаются в длинноволновую область.

Таблица 5

Полосы поглощения (см^{-1}) ИК-спектров **L3** и его комплексных соединений.

Отнесение	Соединение			
	L3	$[\text{Co}(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
ν (OH)		3350 ш	3350 ш	3350 ш
$\nu_{\text{ас}}$ (NH_2)	3445 ср	3375 сл	-	-
$\nu_{\text{с}}$ (NH_2)	3374 ср	3357 сл	3366 сл	3363 сл
ν (NH_2)	3332 ср	-	-	-
ν (C-H) ф к	3160 ср	3160 ср	3160 сл	3160 сл
ν (C-H) ф к	3120 ср	3118 ср	3136 сл	3120 сл
ν (C=N)	1647 сл	1610 с	1611 ср	1600 сл
ν (C=C) б к	1574 ср	1574 с	1573 сл	1574 пл
ν (C=C) б к	1539 пл	1542 пл	1547 сл	1545 сл
$\nu_{\text{ас}}$ (NO_2)	1522 ср	1521 с	1521 с	1514 сл
$\nu_{\text{с}}$ (NO_2)	1350 с	1348 с	1352 с	1352 с
ν (C-N)	1251 ср	1248 с	1249 с	1244 с
ν ф к + δ (C-H)	1025 ср	1029 с	1024 ср	1025 с
ν (M-N (1))	-	421 сл	423 сл	395 сл
ν (M-N (2))	-	402 сл	398 сл	383 сл

Положения полос поглощения CН-связей фуранового кольца в ИК-спектрах комплексных соединений практически не изменяются. Полосы поглощения 1522 см^{-1} и 1350 см^{-1} , соответствующие колебаниям нитрогруппы и полосы поглощения 1574, 1539 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям

бензольного кольца, в спектрах комплексных соединений значительно не меняются. В тоже время полоса валентных колебаний азометиновой группы $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1647 см^{-1} смещается до 1610 , 1611 и 1600 см^{-1} . Появляются полосы в низкочастотной области ($383 - 423 \text{ см}^{-1}$) отнесенные нами к колебаниям связи $\text{M}-\text{N}$ (табл. 5).

Все вышеизложенное свидетельствует о координации ионов металлов по атомам азота аминогруппы и азометиновой группы лиганда **L3** с образованием пятичленного хелатного кольца.

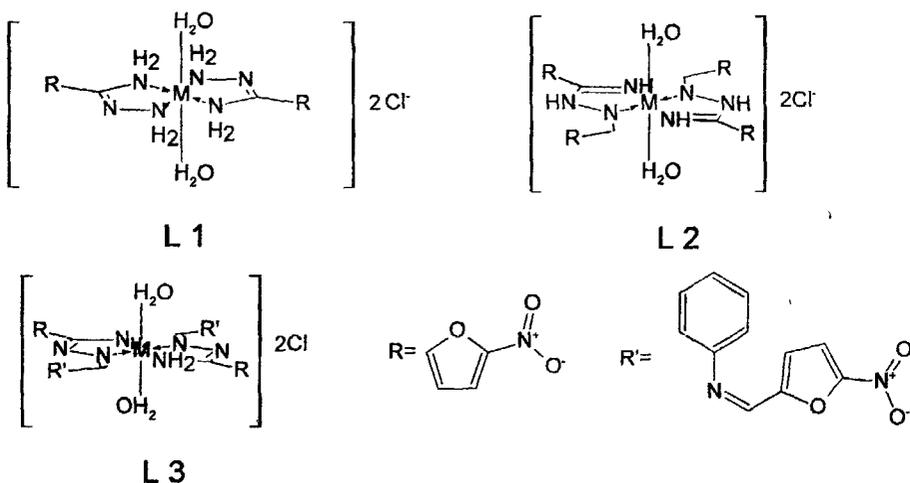


Рис. 2. Предполагаемое строение комплексных соединений $[\text{M}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, где $\text{M} - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$.

Таким образом из данных УФ и ИК спектров следует, что в комплексных соединениях лиганды **L1** и **L3** находятся в таутомерной форме **A**, а лиганд **L2** в таутомерной форме **B**. Строение образующихся комплексных соединений, в которых ион металла координирован бидентантно лигандами, находящимися в экваториальной плоскости, и двумя молекулами воды, находящимися в аксиальном положении представлено на рис. 2.

В ИК спектрах комплексных соединений с лигандом **L4** полоса поглощения карбонильной группы при 1774 см^{-1} распадается на свободную $\nu(\text{C}=\text{O})$

(1770-1774 см^{-1}) и $\nu(\text{C}=\text{O})$ участвующую в координации (1670 см^{-1}). Колебание триазинового кольца (1412 см^{-1}) также смещается в низкочастотную область 1397, 1400, 1403 см^{-1} соответственно. Колебание азометиновой группы в составе триазинового кольца 1646 см^{-1} смещается в высокочастотную область 1663, 1661 см^{-1} , кроме комплекса с медью, где наблюдается смещение в низкочастотную область 1637 см^{-1} . Полосы поглощения фурановых колец, нитрогруппы и связи C-N триазинового кольца практически не изменяются, а значит, эти группы в комплексообразовании не участвуют (табл. 6).

Таблица 6

Полосы поглощения (см^{-1}) ИК-спектров **L4** и его комплексных соединений.

Отнесение	Соединение			
	L4	$[\text{Co}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$
$\nu_s(\text{OH})$	-	3300 ш	3300 ш	3300 ш
$\nu(\text{C-H})$ ф.к	3152 ср	3153 ср	3153 ср	3152 ср
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1774 с	1770 пл	1770 сл	1770 ср
$\nu(\text{C}=\text{O})$ коор	-	1670 с	1670 с	1670 ср.ш
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1646 сл	1663 с	1661 с	1637 ср
$\nu(\text{C}=\text{C})$ ф.к	1510 пл	1509 с	1508 с	1511 с
ν тр к	1412 с	1397 ср	1400 с	1403 с
$\nu_s(\text{NO}_2)$	1357 с	1355 с	1353 с	1356 с
$\nu(\text{C-N})$	1242 ср	1241 ср	1243 ср	1245 ср
ν ф.к + $\delta(\text{C-H})$	1023 с	1018 с	1019 с	1023 с
$\delta(\text{C-H})$ ф. к.	972 ср	965 ср	966 ср	967 ср
$\delta(\text{C-H})$ ф. к.	812 с	810 ср	812 ср	812 ср
$\nu(\text{M-N})$	-	520 ср	578 сл	583 сл
$\nu(\text{M-O})$	-	413 сл	481 сл	435 сл

Таким образом, лиганд **L4**, также ведет себя как бидентантный, присоединяясь к центральному иону через карбонильный кислород и азометиновый атом азота с образованием пятичленного металлоцикла (рис.3). Именно бидентантная координация центрального иона с атомами азота азометиновой и аминогрупп приводит к относительному выравниванию электронной плотности (порядка связи) внутри образующегося пятичленного цикла, что характеризуется отмеченным выше понижением частот колебаний в ИК спектрах лигандов. Замыкание цикла и связанное с ним перераспределение электронной плотности

внутри кольца лиганда приводит к усилению возмущающего действия как иона металла, так и образующихся донорно-акцепторных связей на колебания лигандов

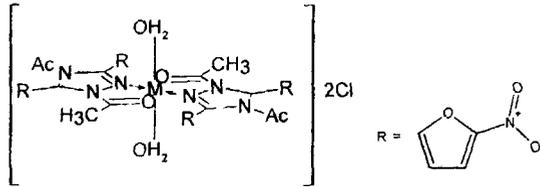


Рис. 3. Предполагаемое строение комплексных соединений $[M(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$, где $M - Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$.

В ИК спектрах комплексных соединений лиганда **L5** полоса карбонильной группы $\nu(C=O)$ 1700 см^{-1} понижается на $10\text{-}20\text{ см}^{-1}$, а ее интенсивность становится слабой.

Таблица 7

Полосы поглощения (см^{-1}) ИК-спектров **L5** и его комплексных соединений.

Отнесение	Соединение			
	L5	$[Co(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	$[Ni(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$
$\nu_s(OH)$		3250 ш	3250 ш	3250 ш
$\nu(C-H)$ ф.к	3132 ср	3137 ср	3132 ср	3130 ср
$\nu(C=O)$	1700 с	1681 сл	1698 ср	1688 ср
$\nu(C=N)$	1627 сл	1637 сл	1640 ср	1586 ср
$\nu(C=C)$ б.к	1521 пл	1537 ср	1535 ср	1520 ср
$\nu_{as}(NO_2)$	1545 пл	1546 ср	1544 ср	1546 ср
$\nu_s(NO_2)$	1349 с	1350 ср	1349 ср	1348 ср
ν ф.к + $\delta(C-H)$	1021 с	1018 ср	1018 ср	1013 ср
$\delta(C-H)$ ф.к	964 с	962 ср	962 ср	968 ср
$\delta(C-H)$ ф.к	811 с	810 ср	812 ср	810 ср
$\nu(M-N)$	-	522 сл	483 ср	501 сл
$\nu(M-O)$	-	481	392 ср	449 сл

Полоса $\nu(C=N)$ 1627 см^{-1} смещается до $1637, 1640$ и 1586 см^{-1} , что свидетельствует о координации атома металла по атомам азота лиганда с образованием шестичленного кольца. Полосы поглощения фурановых и бензольных колец а также нитрогруппы лиганда существенных изменений не претерпевают, что исключает участие этих групп в координации. Полосы в

низкочастотной области ($392 - 522 \text{ см}^{-1}$) относится к связям М-О и М-Н (табл. 7).

Таким образом, лиганд **L5** образует шестичленный металлоцикл, присоединяясь к иону металла через карбонильный атом кислорода и атом азота азометиновой группы (рис 4).

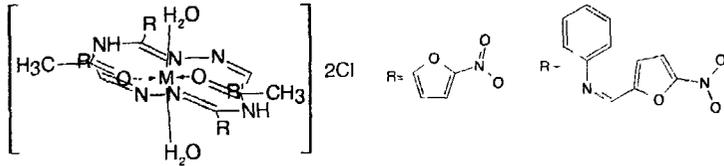


Рис. 4. Предполагаемое строение комплексных соединений $[M(L5)_2(H_2O)_2]Cl_2$, где $M - Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$.

Расчет силовых постоянных связей М-Л по значениям максимумов полос поглощения позволяет судить о прочности образующихся координационных соединений. Исходя из полученных результатов расчета, лиганды по прочности образующихся комплексов можно расположить в следующий ряд: **L4 > L5 > L1 > L3 > L2**. Металлы, в общем, имеют близкие значения силовых постоянных связей М-Л и образуют ряды $Cu \geq Co > Ni$ и $Cu > Ni \geq Co$ для пятичленных хелатных колец и $Co \geq Ni > Cu$ для шестичленного (лиганд **L5**).

4. Строение координационных соединений Cu^{2+} по данным ЭПР спектроскопии.

Вид ЭПР-спектров координационных соединений меди (II) подтверждает высказанное ранее предположение (по данным ИК-спектроскопии) о том, что комплексные соединения обладают аксиальной симметрией. Величины параметров g_{\parallel} и g_{\perp} для комплекса с **L1** и $\langle g \rangle$ для остальных комплексов (табл. 8) также подтверждают бидентатный тип координации молекул лигандов с участием четырех атомов азота (или в транс-положении двух атомом азота и двух атомов кислорода в случае лиганда **L5**) и планарным расположением лигандов в экваториальной плоскости с сохранением на ионе меди заряда +2.

Таблица 8

Параметры спектров ЭПР порошков комплексных соединений состава $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Соединение	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\langle g \rangle$
$\text{CuCl}_2(\text{L1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,24	2,05	
$\text{CuCl}_2(\text{L2})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			2,07
$\text{CuCl}_2(\text{L3})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			2,28
$\text{CuCl}_2(\text{L5})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			2,33

Исходя из данных ЭПР-спектров комплексов предложена следующая структура координационного ядра – вытянутая по оси z псевдотетрагональная бипирамида. Значения параметров ЭПР спектров комплексов свидетельствуют, что исследуемые комплексные соединения меди имеют искаженное октаэдрическое строение. Данные соединения обладают аксиальной симметрией; величины параметров g-факторов указывают на бидентатный тип координации молекул лигандов с участием четырех атомов азота или двух атомов азота и двух атомов кислорода в случае лиганда L5.

Предложена следующая структура координационного ядра – вытянутая по оси z тетрагональная бипирамида (рис.5).



Рис.5. Структура координационного ядра комплексных соединений состава $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

4. Практическое применение синтезированных комплексных соединений в биохимии и медицине.

Эта часть работы была выполнена под руководством д.б.н., профессора Терехова В.И. Для изучения антимицотной активности был использован вид

грибов *Candida albicans*. Антимикозную активность комплексных соединений определяли методом серийных разведений в плотной питательной среде Сабуро. Препаратом сравнения служил нистатин (табл. 9). Установлено, что все комплексные соединения имеют довольно низкую антимикозную активность против *Candida albicans* >250 мкг/мл.

Таблица 9

Антимикозная активность комплексных соединений

Соединение	<i>Candida albicans</i> , мкг/мл
I - XV	>250
Нистатин	1,56

Таблица 10

Антимикробная активность синтезированных соединений

Соединение	МПК, мкг/мл	
	<i>St. aureus</i> 209	<i>E. coli</i> M-1749
L1	3,9	7,81
L2	0,78	1,56
L3	0,39	1,56
L4	1,56	3,12
I	≤ 1,95	7,81
II	≤ 1,95	3,90
III	≤ 1,95	3,90
IV	37,5	>150
V	2,34	>150
VI	0,586	150
VII	250	150
VIII	250	150
IX	250	150
X	62,5	31,25
XI	62,5	31,25
XII	15,62	7,81
Фурацилин	6,25	1,56

Противомикробную активность синтезированных соединений по отношению к эталонным штаммам кишечной палочки *E. coli* M-1749 и золотистого стафилококка *St. aureus* P-209 изучали стандартным методом двукратных се-

рийных разведений в бульоне Хоттингера с микробной нагрузкой 100 - 200 тыс микробных тел/мл. За действующую дозу принимали минимальную подавляющую концентрацию (МПК) (табл. 10).

Как видно, комплексные соединения обладают более высокой биологической активностью по сравнению с лигандами, а соединения **I, II, III, VI** более биологически активны чем известный в медицине препарат фурацилин. На основании приведенных выше свойств синтезированных комплексных соединений можно сделать вывод, что данные комплексные соединения смогут найти применение при лечении заболеваний сельскохозяйственных животных.

ВЫВОДЫ

1. На основе 5-нитрофуран-2-амидразона (**L1**), N-(5-нитрофурфурилиден-2)-5-нитрофуран-2-амидразона (**L2**), N¹-[4-(5-нитрофурфурилиден-2-амино)-бензилиден]-5-нитрофуран-2-амидразона (**L3**), 1,4-диацетил-3,5-ди(5-нитро-2-фурил)- Δ^2 -1,2,4-триазолина (**L4**) и N¹-ацетил-N¹-[4-(5-нитрофурфурилиден-2-амино)бензилиден]-5-нитрофуран-2-амидразона (**L5**) впервые получены, выделены и изучены комплексные соединения с дихлоридами кобальта, никеля и меди.

2. Изучены возможные таутомерные формы лигандов и показано, что в случае **L2** в координации с ионами d-элементов принимает участие гидразидимидная форма (форма **B**). Остальные лиганды координируются с ионами d-элементов в амидразонной форме (форма **A**).

3. По данным элементного анализа и термогравиметрии установлено, что состав выделенных комплексов во всех случаях отвечает брутто-формуле $MCl_2 \cdot L_2 \cdot 2H_2O$. Молекулы азометинов и воды входят во внутреннюю, а ионы хлора – во внешнюю координационную сферы ионов металлов и строение комплексов отвечает формуле $[ML_2(H_2O)_2]Cl_2$.

4. По данным ИК- и УФ-спектроскопии показано, что бидентатная координация центрального иона с атомами азота азометинов приводит к образованию пятичленного и шестичленного (для лиганда **L5**) хелатных циклов.

5. Расчет силовых констант связей металл – лиганд позволил установить, что лиганды по прочности образующихся комплексов можно расположить в следующий ряд: **L4** > **L5** > **L1** > **L3** > **L2**. Металлы, в общем, имеют близкие значения силовых постоянных связей M-L и образуют ряды $Cu \geq Co > Ni$ и $Cu > Ni \geq Co$ для пятичленных хелатных колец и $Co > Ni > Cu$ для шестичленного (лиганд **L5**).

6. По данным ЭПР-спектров сделан вывод о том, что комплексные соединения Cu^{2+} обладают аксиальной симметрией; значения g-факторов подтверждают бидентатный способ координации молекул лигандов с образованием комплексов с искаженным октаэдрическим строением в котором планарные молекулы азометиновых лигандов занимают экваториальные положения, а молекулы воды находятся в аксиальном положении.

7. Изучена биологическая активность синтезированных комплексных соединений, которые оказывают сильное ингибирующее действие на развитие патогенных микроорганизмов *in vitro*. Установлено, что все комплексные соединения имеют низкую антимикозную активность против *Candida albicans*, но обладают антибактериальными свойствами в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка. Сделаны предположения о возможности практического применения использования некоторых из выделенных комплексов в ветеринарии.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Панюшкин В.Т. Синтез комплексов Co (II), Ni (II) и Cu (II) с фурансодержащими азометинами / В.Т. Панюшкин, П.А. Павлов, А.Б. Фурсина // Журнал общей химии. – 2000. – Т. 70. – № 5. – С. 873.

2. Панюшкин В.Т. Новые координационные соединения переходных металлов с 5-нитро-2-амидразонофураном / В.Т. Панюшкин, Н.Н. Буков, А.Б. Фурсина // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 74. – № 7. – С. 1223–1224.
3. Буков Н.Н. Особенности координации в комплексных соединениях переходных металлов с фурановыми нитрилами по данным ИК-спектров / Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин, А.Б. Фурсина // Известия вузов Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2003. – № 5. – С. 45–47.
4. Фурсина А.Б. Синтез и противомикробная активность комплексов переходных металлов с 5-нитро-2-фурогидразидимидом / А.Б. Фурсина, П.А. Павлов, Ф.А. Колоколов, В.И. Терехов // Хим.-фарм. журнал. – 2004. – Т. 38. – № 6. – С. 29–30.
5. Фурсина А.Б. Синтез, антимикробная и антимикозная активность комплексов d-элементов с фурансодержащими карбоксамидами / А.Б. Фурсина, П.А. Павлов, Ф.А. Колоколов, В.И. Терехов // Хим.-фарм. журнал. – 2002. – Т. 36. – № 6. – С. 25–26.
6. Павлов П.А. Биологическая активность замещенных 2-(5-нитрофурил)-1,3,4,9-тетраазафлуоренов / П.А. Павлов, Г.Д. Крапивин, Н.Ю. Басова, П.П. Павлов, А.Б. Фурсина // Химия для медицины и ветеринарии: Сб. науч. трудов. – Изд-во Саратов. Ун-та, 1998. – С. 142–143.
7. Павлов П.А. Противомикробная активность продуктов взаимодействия нитрофуриламидразона с ангидридами карбоновых кислот / П.А. Павлов, Г.Д. Крапивин, А.Б. Фурсина, В.И. Терехов // Химия для медицины и ветеринарии: Сб. науч. трудов. – Изд-во Саратов. Ун-та, 1998. – С. 144.
8. Фурсина А.Б. Антимикозная и противомикробная активность комплексов кобальта (2+), никеля (2+), меди (2+), с некоторыми нитрофурансодержащими азометинами // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии (Тезисы докладов). – Изд-во Саратов. Ун-та, 1999. – С. 44
9. Фурсина А.Б. Синтез, противомикробная активность, токсичность N-(5-нитрофуруридилден)-5-нитрофуран-2-(N'-R-ацетил)-карбоксамидазонов и 1,4-диацетил-3,5-ди(5-нитро-2-фурил)- Δ^2 -1,2,4-триазаолина / А.Б. Фурсина, П.А. Павлов, В.Т. Панюшкин // Материалы первой международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов» 9-12 сентября. – 2001. – Москва, Россия. – С. 322.
10. Фурсина А.Б. Экологически чистые производные фурановых нитрилов, обладающие высокой биологической активностью / А.Б. Фурсина, Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин // Мат. II международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды. – Ростов-на-Дону, 2003. – с. 169.

11. Fursina A.B. Non-polluting derivatives of furanic nitriles, possessing high biological activity / A.B. Fursina, V.T. Panyushkin, N.N. Bukov // II International conference on new techniques and applications of modern physical chemical methods (nuclear magnetic resonance, chromatography/mass spectrometry, IR FT and their combinations) for environmental studies combined with session of young scientists of Research Education centers of Russia was carried out at September 15-21, 2003. – P. 169
12. Фурсина А.Б. Синтез, строение и противомикробная активность комплексных соединений кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 5-нитро-2-фуурогидазидимидом / А.Б. Фурсина, Ф.А. Колоколов, И.В. Степаненко, П.А. Павлов // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Наука і освіта “2005». – Том 69. – Хімія. – Дніпропетровськ: «Наука і освіта “2005». – С. 48–49.
13. Фурсина А.Б. Синтез и биологическая активность соединений кобальта (II), никеля (II), меди (II) с 5-нитро-2-фуурогидазидимидом / А.Б. Фурсина, Ф.А. Колоколов, И.В. Степаненко. // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Тезисы докладов) / Кишинев, 2005. – С. 533.

Бумага тип. №2. Печать трафаретная
Тираж 100 экз. Заказ № 424 от 14.02.06 г.
Кубанский государственный университет.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Центр "Универсервис", тел 21-99-551.