

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гидразиды кислот представляют собой биологически активные вещества и в настоящее время нашли применение в фармакологии. В то время как накоплено уже достаточно большое количество данных по комплексным соединениям различных гидразидов кислот в твердом состоянии, процессы комплексообразования гидразидов кислот с металлами в растворах изучены недостаточно, отчасти, ввиду низкой растворимости гидразидов. Использование органических растворителей, позволяющих увеличить растворимость гидразидов, дает возможность расширить спектр изучаемых комплексов с различными металлами и изучить влияние природы лиганда, металла и растворителя на состав и устойчивость образующихся комплексов.

Цель работы: – выявить закономерности влияния природы металлов, лигандов и среды на состав, строение, устойчивость и лабильность комплексных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с некоторыми гидразидами и дигидразидами кислот.

Научная новизна работы. Работа восполняет существенный пробел в сведениях о комплексообразовании металлов с дигидразидами кислот в водно-органических растворителях. Сопоставлена устойчивость комплексов с ароматическими гидразидами, а также с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот в ряду металлов медь(II) - никель(II) - кобальт(II), проанализировано влияние различных растворителей на величины констант устойчивости комплексов. Термодинамически охарактеризованы новые типы комплексных соединений, содержащих в координационной сфере как амидную, так и имидную форму лиганда. Определены кинетические параметры реакций лигандного обмена в системах медь(II) - дигидразид карбоновой кислоты – вода – растворитель. Обнаружена кинетическая активность в лигандном обмене монопротонированных форм дигидразидов адипиновой и малоновой кислот, в то время как подобные формы моногидразидов ароматических кислот практически не участвуют в обмене.

На защиту выносятся:

1. Сведения о кислотно-основных свойствах протонированных форм гидразида изоникотиновой кислоты, дигидразидов малоновой и адипиновой кислот в воде и водно-органических растворах, выявлена экстремальная зависимость кислотных свойств двухзарядных катионных форм гидразидолигандов (LH_2^{2+}). Экстремум зависимости кислотных свойств LH_2^{2+} (усиление кислотных свойств) соответствует области структурной стабилизации водно-органического раствора (0.2-0.3 мол.д.), зависимость $\text{p}K_{a2}$ от состава растворителя имеет менее выраженный экстремум по сравнению с $\text{p}K_{a1}$.

2. Сведения о составах и константах устойчивости комплексов меди(II) и кобальта(II) с гидразидами бензойной, *para*-метоксибензойной и изоникотиновой кислот (ГИНК) в водно-этанольных средах, а также никеля(II) с ГИНК в водно-этанольных средах в сопоставлении с ранее полученными результатами по гидразидам бензойной и *para*-метоксибензойной кислот.

Сведения о составах и константах устойчивости комплексов дигидразида адипиновой кислоты с медью(II), никелем(II) и кобальтом(II) в воде и водно-этанольных средах, а также с медью(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах; дигидразида малоновой кислоты с медью (II), никелем (II) и кобальтом (II) в воде и с медью (II) в водно-диметилсульфоксидных растворах.

Установлено уменьшение устойчивости комплексных соединений в ряду медь(II) – никель(II) – кобальт(II) в системах металл(II) – гидразид – вода – органиче-

ский растворитель; увеличение устойчивости комплексных соединений с возрастанием основности лигандов в ряду дигидразид малоновой кислоты – гидразид бензойной кислоты – гидразид пара-метоксибензойной кислоты – дигидразид адипиновой кислоты, коррелирующее с увеличением нуклеофильности лигандов; повышение прочности комплексов с увеличением органической добавки объясняется «фактором разбавления», а при высоком содержании органической добавки – эффектом пересольватации или изменением характера координации лиганда (например, в случае ГИНК накоплением заметного количества изомера комплекса ML_2^{2+} , в котором второй лиганд связан с металлом монодентатно, через пиридиновый атом азота).

3. Модель циклического процесса мягкого восстановления меди(II) при подщелачивании водно-этанольных растворов меди(II) с гидразидом пара-метоксибензойной и изоникотиновой кислот до значений $pH \sim 5$ в воздушной среде.

4. Доказательство образования нового комплекса с дигидразидом малоновой кислоты состава $CuL_2H_1^+$, в котором один из лигандов координирован в имидной форме, и его термодинамические характеристики.

5. Заключение о многообразии комплексов с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот, обусловленном координацией протонированных форм LH^+ и мостиковым связыванием форм L с реализацией би-, три- и тетрадентатной координации этих лигандов. Объяснение различий в комплексообразовании дигидразидов адипиновой и малоновой кислот в водной и водно-органических средах за счет эффектов сольватации углеводородного фрагмента, существенно определяющих устойчивость биядерных комплексов состава $Cu_2L_2^{4+}$.

6. Сведения о кинетике процессов лигандного обмена в водных растворах меди(II) с гидразидами бензойной, *para*-метоксибензойной кислот и дигидразидами адипиновой и малоновой кислот, а также уникальных константах скорости реакций образования ряда моно- и бис-комплексов, рассчитанных на основе кинетических и термодинамических данных. Установлена кинетическая активность монопротонированной формы дигидразидов адипиновой и малоновой кислот, неактивной в случае моногидразидов бензойной и *para*-метоксибензойной кислот. Вывод о том, что увеличение рассчитанных величин констант скорости реакций образования моно- и бис-комплексов (CuL^{2+} и CuL_2^{2+}) в ряду лигандов дигидразид малоновой кислоты – гидразид бензойной кислоты – гидразид *para*-метоксибензойной кислоты – дигидразид адипиновой кислоты, коррелирует с увеличением нуклеофильности лигандов, что подтверждает ассоциативный механизм замещения в комплексах меди(II).

Практическая значимость работы. Результаты работы позволяют расширить области и способы применения гидразидов кислот в фармакологии, включая транспорт определенных ионов в организме человека в зависимости от pH среды, и представляют интерес для целей селективного связывания ряда ионов в промышленных растворах. Выявленные закономерности и некоторые особенности протекания процессов комплексообразования биологически важных металлов в воде и водно-органических растворителях представляют прогностическую ценность для более широкого круга объектов. Полученные подробные сведения о лигандном обмене в системах медь(II) – дигидразид карбоновой кислоты представляются полезными при изучении биологической активности данных соединений.

Личный вклад автора заключается в получении и математической обработке экспериментальных данных обсуждаемых в работе; анализе литературных данных и обобщении собственных результатов, написании основной части публикаций.