УДК 541.49

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ПРОТИВОМИКРОБНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ Ме₆-ДИБЕНЗОТЕТРААЗАКОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ Ni(II) И Cu(II)

© 2019 г. Свити^{*a*, *}, Винод Кумар Вашистха^{*b*, *}, Анудж Кумар^{*a*}, Рандхир Сингх^{*a*}

^аХимический факультет, Университет Гурукула Кангри, Харидвар, 249404 Индия ^bХимический факультет, Университет ГЛА, Матхура, Уттар Прадеш, 281406 Индия *e-mail: sweetydeswal@yahoo.com Поступила в редакцию 30.01.2017 г. После доработки 18.09.2017 г. Принята к публикации 10.04.2018 г.

Макроциклические Me_6 -дибензотетрааза[14]аннуленовые комплексы Ni(II) и Cu(II) синтезированы темплатным способом и охарактеризованы с применением различных методов, таких как измерение молярной проводимости, элементный анализ (С, Н, N), спектрофотометрия в ИК, УФ и видимом диапазонах, масс-спектрометрия и циклическая вольтамперометрия. На основании электронных исследований этим макроциклическим комплексам приписана октаэдрическая структура, искаженная в форме седла. Окислительно-восстановительное поведение макроциклических комплексов Ni(II) и Cu(II) продемонстрировало обратимый и квазинеобратимый окислительно-восстановительный процесс, о чем свидетельствует соотношение i_{pc}/i_{pa} , отвечающее уравнению Рэндлса–Шевчика. Для этих макроциклических комплексов также исследована противомикробная активность в отношении *E. coli*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis*, *S. aureus* и *C. albicans* по сравнению со стандартным лекарственным средством гентамицином.

Ключевые слова: макроциклические комплексы, спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, противомикробная активность

DOI: 10.1134/S0424857019020129

введение

Макроциклические комплексы привлекают большое внимание благодаря своему характерному поведению. Разнообразные потенциальные применения макроциклических комплексов вызвали значительный интерес к их исследованиям. Агрегация тетрапиррольных пигментов, в частности, представляет собой одно из важных свойств в биологических системах [1]. Эти комплексы рассматривают в качестве моделей, хорошо имитирующих встречающиеся в природе макроциклические системы благодаря устойчивому фрагменту N₄, который в отношении координационной химии весьма близок к порфириновому и корриновому кольцу, и структурно-функциональным взаимосвязям [2, 3]. Были предприняты многочисленные успешные попытки осуществления периферического замещения в пределах данной структуры. Введенные заместители создают точки присоединения для дальнейшей структурной модификации. Следовательно, заместитель может создавать основу для синтеза более сложных соединений, служащих в качестве синтетических

моделей для встречающихся в природе систем. Многочисленные макроциклические комплексы имеют высокую степень сопряжения и проявляют значительную электронную делокализацию [4]. Макроциклы с сопряжением сильнее взаимодействуют с орбиталью металла и влияют на размер полости. Такие эффекты являются более чувствительными к воздействиям в пятичленных макроциклах, которые инкапсулируют ион металла и стабилизируют необычную степень окисления [5, 6]. Образование обратимой и квазиобратимой окислительно-восстановительной пары отвечает за кинетическую устойчивость окислительно-восстановительной пары [7]. Дибензотетрааза-[14]-аннулены (DBTAA) привлекают значительное внимание в качестве молекул, имеющих потенциальную способность связывания нуклеиновых кислот благодаря своему структурному сходству с порфиринами, широко известными своим разнообразием взаимодействий с ДНК. Макроциклические комплексы DBTAA проявляют свои характерные признаки в отношении размера, степени ненасыщения в макроциклическом фрагменте и аксиального связывания. В



Рис. 1. Схема синтеза макроциклических комплексов [MLCl₂], M = Ni(II), Cu(II).

этих макроциклических комплексах центральный атом имеет октаэдрическое или искаженное октаэдрическое окружение [8–10]. Для этих макроциклов характерны многочисленные одноэлектронные окислительные процессы.

С учетом литературы, процитированной в настоящей статье, были спланированы и выполнены следующие исследования: (і) синтезированы гексаметилдибензо-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекатетраен-N₄ макроциклические комплексы Ni(II) и Cu(II); (ii) данные комплексы охарактеризованы с применением различных методов, таких как измерение молярной проводимости, элементный анализ (C, H, N), спектрофотометрия в ИК-, УФ и видимом диапазонах и масс-спектрометрия; (iii) выполнены электрохимические исследования с применением циклической вольтамперометрии; (iv) исследована противомикробная активность этих комплексов в отношении кишечной палочки (E. coli), синегнойной палочки (P. aeruginosa), сенной палочки (B. subtilis), золотистого стафилококка (S. aureus) и грибка молочницы (C. albicans) в сопоставлении с гентамицином как стандартным лекарственным средством.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Все используемые химические реагенты и растворители имели квалификацию уч. д. а. и были приобретены у компании TCI (Индия). Элементный анализ и исследования методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (**ЖХ-МС**) выполнены в Центральной аналитической лаборатории Пенджабского университета (Чандигарх, Индия). Исследования методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье проводили на спектрофотометре Shimadzu 8400S в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с применением системы диффузного отражения KBr/DRS. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu 2550 в диапазоне от 200 до 800 нм с применением мета-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

нола в качестве растворителя. Молярную проводимость этих макроциклических комплексов измеряли на автоматически переключающем диапазоны измерителе проводимости/минерализации TCM15⁺ с использованием 0.001 М раствора в ацетонитриле. Циклические вольтамперометрические исследования проводили на стенде PGSTAT 101 Autolab Metrohm модели 663 VA с применением трехэлектродной системы, состоящей из платинового диска в качестве рабочего электрода (0.031 см²), Ag/AgCl(KCl) в качестве электрода сравнения и платиновой проволоки в качестве противоэлектрода. Перхлорат тетраэтиламмония (**TEAP**) служил фоновым электролитом в эксперименте.

Получение макроциклических комплексов

Синтез макроциклического 2,4,9,13,15,20-гексаметилдибензо-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекатетраенового N₄-комплекса [MLCl₂] металла(II), M = Ni(II), Cu(II). Данные комплексы [MLCl₂] синтезировали согласно методу, описанному в литературе [5, 11], используя 3,4-диаминотолуол (2 моль), ацетилацетон (2 моль) и соль металла NiCl₂ · 6H₂O (1 моль) или CuCl₂ · 2H₂O (1 моль) в метаноле в качестве растворителя. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 8 ч при 50°С. Реакционную смесь концентрировали, используя роторный испаритель, и концентрат выдерживали в эксикаторе в течение ночи. Окрашенные в темно-коричневый (Ni^{II}) или темно-зеленый (Cu^{II}) цвет кристаллы макроциклического комплекса отделяли путем фильтрования, промывали и перекристаллизовывали. Комплекс проверяли на чистоту методом ТСХ и исследовали различными методами. Схема синтеза макроциклических комплексов представлена на рис. 1. Результаты исследования комплексов приведены в разделе "Результаты и их обсуждение".

Макроцикличе- ские комплексы	Цвет	<i>Т</i> _{пл.} , °С	Элементный анализ (%), найдено (вычислено)			Молярная	
			С	Н	Ν	проводимость, $Om^{-1} cm^2 monb^{-1}$	MM
[NiC ₂₄ H ₂₈ Cl ₂]	Темно-фио- летовый	225	57.34 (57.67)	5.57 (5.43)	12.15 (12.94)	25	502.2
[CuC ₂₄ H ₂₈ Cl ₂]	Коричневый	238	56.84 (56.77)	5.52 (5.48)	11.05 (11.02)	15	506.6

Таблица 1. Анализ и физические свойства комплексов

Получение противомикробных культур

Все микробные культуры доводили до мутности 0.5 по стандарту МакФарланда, что визуально сопоставимо с микробной суспензией, содержащей приблизительно 1.5×10^8 КОЕ/мл [12, 13]. В каждую полированную чашку Петри помещали по 20 мл агаровой питательной среды, и в каждую чашку добавляли по 100 мл бактериального инокулята исследуемых микроорганизмов и выдерживали для адсорбции в течение 15 мин; из центра каждой агаровой пластинки вырезали лунку диаметром 6 мм, и в лунки помещали комплексы (100 мкл, 10^{-3} М). Затем пластинки инкубировали в течение ночи при 37° С.

Среду с метанолом в качестве растворителя использовали в качестве отрицательного контроля, в то время как среду, содержащую гентамицин (стандартный антибиотик) использовали в качестве положительного контроля. Эксперименты проводили трижды. Диаметр зоны ингибирования, наблюдаемый вокруг лунок, измеряли для каждого патогена после инкубации в течение 24 ч при 37°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные макроциклические комплексы исследовали различными методами. Результаты элементного (С, Н, N) анализа и другие аналитические данные представлены в табл. 1. Полученные макроциклические комплексы растворимы в обычных органических растворителях, таких как DMSO, DMF и метанол. Комплексы оказались мономерными согласно найденной молекулярной массе. При комнатной температуре молярная проводимость этих комплексов в ацетонитриле находилась в диапазоне от 15 до $40 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$, показывая, что два хлоридиона ковалентно связаны с ионами металла.

Исследования методом ИК-спектроскопии

В ИК-спектрах макроциклических комплексов отсутствовала характеристическая полоса >C=O ацетилацетона и полоса –NH₂ первичного амина, что свидетельствовало о полной конденсации. Слабая полоса поглощения в области 2900 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями $C-H(-CH_3)$, а полосы средней интенсивности при 1450, 1500, 1580 см⁻¹ обусловлены деформационными колебаниями $C-H(-CH_3)$. Полоса поглощения в области 1632–1675 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями ароматической группы C=C [11]. Слабые полосы поглощения, наблюдаемые в области 3030–3099 см⁻¹, соответствуют валентным колебаниям Ar–H. Частота колебаний -C=N наблюдается при 1580–1625 см⁻¹.

Спектральные исследования в ультрафиолетовом и видимом диапазоне

Характерное поглощение макроциклических комплексов наблюдали при комнатной температуре в диапазоне от 200 до 800 нм на спектрофотометре Shimadzu 2550 для раствора 10^{-3} М в метаноле, и данные представлены в табл. 2. Полосы в области 253 и 290 нм обусловлены переходами $\pi \to \pi^*$ и $n \to \pi^*$, соответственно. В спектре наблюдается интенсивная полоса при 253 нм, обусловленная переходом $\pi \to \pi^*$, в то время как слабая полоса при 290 нм обусловлена переходом $n \to \pi^*$, который рассматривается в качестве запрещенной зоны. В электронном спектре макроциклического комплекса Ni(II) наблюдаются полосы (422 нм) 23696 см⁻¹, (402 нм) 24875 см⁻¹, $(392 \text{ нм}) 25512 \text{ см}^{-1}$, которым соответствуют переходы ${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F), {}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F), {}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$ [12–14], в то время как в спектре комплекса Cu(II) наблюдаются три полосы (539 нм) 18552 см⁻¹, (568 нм) 17605 см⁻¹ и (643 нм) 15552 см⁻¹, которым соответствуют переходы ${}^{2}B_{1g} \rightarrow {}^{2}B_{2g}, \, {}^{2}B_{1g} \rightarrow {}^{2}E_{g}, \, {}^{2}B_{1g} \rightarrow {}^{2}A_{1g}$. Наблюдаемые данные для макроциклического комплекса Ni(II) соответствуют октаэдрической геометрии, в то время как комплекс Cu(II) проявляет искаженную октаэдрическую геометрию [15]. Электронный спектр комплекса Cu(II) (10⁻² M) в ацетонитриле представлен на рис. 2.

Комплексы	Поглощение, см ⁻¹	Отнесение полос	Геометрия	Є, дм ³ моль ⁻¹ см ⁻¹
[NiC ₂₄ H ₂₈ Cl ₂]	23696	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$		85
	24875	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$ Октаэдрическая		132
	25512	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$		45
$[CuC_{24}H_{28}Cl_2]$	18552	$^{2}B_{1g} \rightarrow ^{2}B_{2g}$		706
	17605	$^{2}B_{1g} \rightarrow ^{2}E_{g}$	Искаженная октаэдрическая	39
	15552	$^{2}B_{1g} \rightarrow ^{2}A_{1g}$		63

Таблица 2. Электронные спектральные данные макроциклических комплексов

Масс-спектрометрические исследования

Масс-спектры комплексов, снятые в режиме положительных ионов, свидетельствуют об образовании координационного комплекса. В спектрах наблюдали множество фрагментов, которые характеризовали состав макроциклических комплексов. Масс-спектр макроциклического комплекса Ni(II) проявляет более интенсивный основной пик при m/z 431 и пик молекулярного иона при m/z 502.2, что хорошо согласуется с его молекулярной формулой. Другие пики наблюдаются при m/z 318, 238, 134, 71.

Окислительно-восстановительные исследования

Электрохимические исследования данных макроциклических Me_6 -тетрааза[14]аннуленовых комплексов проводили в DMF. Циклические вольтамперометрические исследования макроциклических комплексов осуществляли в диапазоне от +2 до -2 В. На рис. 3 и 4 представлены циклические вольтамперограммы этих макроциклических комплексов, снятые в растворе



Рис. 2. Электронный спектр комплекса Cu(II) (10⁻³ M) в ацетонитриле.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

DMF (10^{-3} М), содержащем 0.1 М ТЕАР (перхлорат тетраэтиламмония) в качестве фонового электролита. Для вычисления констант скорости (K^0) гетерогенных реакций и коэффициентов диффузии (D_0) этих комплексов использованы методы, основанные на уравнениях Коши, Николсона–Шейна и Рэндлса–Шевчика. Электрохимические и циклические вольтамперометрические данные макроциклических комплексов Ni(II) и Cu(II) представлены в табл. 3 и 4, соответственно.

Циклическая вольтамперограмма (рис. 3) макроциклического комплекса Ni(II) показывает две окислительно-восстановительные реакции. Первая окислительно-восстановительная реакция Ni(II)/Ni(III) наблюдается при $E_{1/2} = 0.09$ B; вторая — окислительно-восстановительная пара Ni(0)/Ni(II) отвечает двухэлектронному обратимому процессу при $E_{1/2} = 0.05$ B. Эти окислительно-восстановительная пориеносу при $E_{1/2} = 0.05$ B. Эти окислительно-восстановительно-восстановительная пара Ni(0)/Ni(II) отвечает двухэлектронному обратимому процессу при $E_{1/2} = 0.05$ B. Эти окислительно-восстановительные процессы являются обратимыми, имея соответствующий интервал между пиками ΔE (0.14 B), что также подтверждается значением соотношения токов пиков. Циклическая вольтамперограмма комплекса также включает два раздельных катодных пика при $E_{\rm pc} =$



Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма комплекса Ni(II).

Таблица 3. Электрохимические данные для макроциклических комплексов Ni(II) и Cu(II)

Комплексы	$E_{ m pa}^1$	$E_{\rm pa}^2$	$E_{ m pc}^1$	$E_{ m pc}^2$	$\Delta E_{ m p}$	$E_{1/2}$	$i_{\rm pa}/i_{\rm pc}$
[NiC ₂₄ H ₂₈ Cl ₂]	+1.01 B	-0.56 B	+0.87 B	-0.54 B	0.14 B	+0.94 B	1.07
$[CuC_{24}H_{28}Cl_2]$	+0.52 B	+0.85 B	+0.25 B	-0.44 B	0.27 B	+0.39 B	0.86

 $(E_{1/2} = E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}/2, I = i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}).$

Таблица 4. Константы скорости гетерогенного процесса и коэффициенты диффузии, определенные методом циклической вольтамперометрии

Комплексы	$k^0 \times 10^{-3},$ cm/c	$D_0 imes 10^{-6},$ cm ² /c
[NiC ₂₄ H ₂₈ Cl ₂]	0.85	6.20
$[CuC_{24}H_{28}Cl_2]$	0.83	0.72

= +0.62 В и $E_{\rm pc}$ = -1.10 В, которые отвечают восстановлению Ni(II)/Ni(I) и лиганда L/L⁻¹, соответственно [18].

Циклические вольтамперограммы для комплекса Cu(II) получены при скорости сканирования потенциала 100 В/с в диапазоне от -1.5 до +1.5 В. Циклическая вольтамперограмма (рис. 4) отражает окислительно-восстановительную реакцию при $E_{pa} = +0.52$ В и $E_{pc} = +0.25$ В, соответствующую процессу Cu(II)/Cu(III); это – квазинеобратимый окислительно-восстановительный процесс с $\Delta E = 0.27$ В и $E_{1/2} = +0.39$ В. Катодным пикам при $E_{pc} = -0.44$ и +0.25 В соответствуют процессы восстановления Cu(II)/Cu(I) и Cu(I)/Cu(0) [19].

Циклические вольтамперограммы комплекса Cu(II) также снимали в DMF при различных скоростях развертки потенциала в диапазоне от 50 до



Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма комплекса Cu(II).

300 мВ с⁻¹. Было обнаружено, что $E_{\rm pc~u}$ $E_{\rm pa}$ увеличиваются линейно при увеличении скорости развертки. Потенциал катодного пика сдвинут в сторону отрицательных значений, а потенциал анодного пика сдвинут в сторону положительных значений. Таким образом, значение интервала между пиками (ΔE) увеличивается от 0.20 до 0.28 В, свидетельствуя об отклонении окислительно-восстановительного процесса от обратимости, в то время как ток в пике линейно увеличивается, что указывает на контролируемый диффузией процесс, согласно уравнению Рэндлса—Шевчика (1) [20, 21] (рис. 5).

$$i = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2}.$$
 (1)

Здесь *п* представляет собой число переносимых электронов, *А* – площадь электрода, *D* – коэффициент диффузии, *с* – концентрация анализируемого вещества, *v* – скорость развертки потенциала.

В квазинеобратимых окислительно-восстановительных процессах ток пика определяется переносом заряда, а также массопереносом; уравнение Нернста приблизительно выполняется, и константа скорости гетерогенного переноса электронов (K^0) обычно находится в диапазоне $10^{-1} > K^0 > 10^{-5}$ см/с. Согласно теории Николсона, если кинетический фактор $\Psi > 7$, окислительновосстановительный процесс является обратимым, и разделение пиков не зависит от кинетического фактора (Ψ), если же $\Psi < 0.001$, окислительно-восстановительный процесс является необратимым, и разделение пиков не может быть измерено. Промежуточным значениям Ψ соответствует квазинеобратимый процесс [22].

Константу скорости гетерогенного переноса электронов вычисляли с помощью следующего уравнения:

$$K^{0} = (2.18) [\alpha D_{0} n F \nu / RT]^{1/2} \times \exp\left[-\alpha^{2} n F / RT \left(E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}\right)\right].$$
(2)

где α вычисляют из выражения: $E^0 = (1 - \alpha)E_{pc} + \alpha E_{pa}, E^0 = E_{1/2} = E_{p/2} - 1.09 RT/nF.$

Значения константы скорости гетерогенного переноса электронов (K^0) также вычисляли с помощью уравнения (3):

$$i_{\rm p} = 0.227 n FAc_0 K^0 \exp\left\{-\alpha n_{\rm a} f\left(E_{\rm p} - E^{\rm f}\right)\right\}, \quad (3)$$

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019





Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма (а) при различных скоростях развертки потенциала (50–300 мB c⁻¹) и график зависимости *i* от $v^{1/2}$ для макроциклического комплекса Cu(II) (б).

где $i_{\rm p}$ — ток пика (мкА), n — число электронов, участвующих в процессе, F — константа Фарадея, A — площадь электрода, c_0 — концентрация электроактивных частиц (мМ); $\alpha n_{\rm a} = 0.048/(E_{\rm p} - E_{\rm p/2})$, где $E_{\rm p/2} = E_{1/2} - 1.09~RT/nF$.

Электроактивные частицы взаимодействуют с растворителем, в результате чего имеющий высокую полярность растворитель, такой как DMF, благоприятствует переносу электронов, на который влияет диэлектрическая проницаемость растворителя. Диэлектрическая проницаемость растворителя непосредственно влияет на диффузию электроактивных частиц, адсорбцию ионных пар растворителя на поверхности электрода, которой в большей степени благоприятствует DMF; это обуславливает высокий коэффициент диффузии электроактивных частии в данном растворителе. Коэффициенты диффузии обоих комплексов значительно различаются, $D_0^{\rm Ni(II)} > D_0^{\rm Cu(II)}$, и было установлено, что константы скорости гетерогенного процесса находятся в соответствии с величинами коэффициентов диффузии ($k_{\text{Ni}(\text{II})}^0 > k_{\text{Cu}(\text{II})}^0$).

Противомикробная активность

Противомикробную активность макроциклических тетраазакомплексов оценивали в отношении E. coli, P. aeruginosa, B. subtilis и S. aureus и C. albicans [23, 24] методом агаровой лунки, и данные наблюдений противомикробной активности этих комплексов представлены в табл. 5. Противомикробную активность всех синтезированных макроциклических комплексов оценивали посредством измерения зоны ингибирования роста исследуемых микроорганизмов с помощью измерителя зоны (Hi Antibiotic Zone Scale). Было обнаружено, что данные комплексы ингибируют как грамположительные, так и грамотрицательные бактерии [25, 26]. Макроциклический комплекс Cu(II) показал максимальную зону ингибирования в отношении E. coli (20 мм), затем следовали S. aureus (19 мм), B. subtilis (19 мм) и P. aeruginosa (18 мм). При этом макроциклический комплекс Ni(II) показал максимальную зону ингибирования в отношении E. coli (19 мм), затем следовали B. subtilis (16 мм) и S. aureus (17 мм), P. aeruginosa (16 мм). В отношении грибкового патогена C. al-

Комплексы	E. coli	P. aeruginosa	B. cereus	S. aureus	C. albicans
[NiLCl ₂]	19	16	17	16	10
[CuLCl ₂]	20	18	19	19	16
Гентамицин	24	24	24	24	20

Таблица 5. Противомикробная активность (зона ингибирования) макроциклических комплексов Ni(II) и Cu(II)

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019



Рис. 6. Противомикробная активность макроциклических комплексов Ni(II) и Cu(II).

bicans макроциклические комплексы Cu(II) оказались наиболее эффективными (16 мм), опережая макроциклические комплексы Ni(II) (10 мм), как представлено на рис. 6. Такое различие активности может определяться сложностью клеточной стенки или резистентными свойствами бактерий. Однако нельзя исключать возможности последующего повреждения клеточной мембраны, которое приводит к вытеканию электролитов из клеток. Антибактериальная активность макроциклических комплексов, обусловленная изменением структуры вследствие координации и хелатообразования, как правило, приводит к тому, что макроциклические комплексы выступают в качестве более мошных и сильнодействующих бактериостатических средств, ингибирующих таким путем рост бактерий.

выводы

Тетраазамакроциклические комплексы синтезированы и исследованы различными методами. Макроциклические комплексы получены с хорошим выходом. Макроциклическому комплексу Ni(II) может быть приписана октаэдрическая геометрия, в то время как для макроциклического комплекса Cu(II) характерна искаженная октаэдрическая геометрия. Структуры этих комплексов определены, главным образом, на основе данных спектроскопии и молярной проводимости. Данные циклической вольтамперометрии показали, что необычная степень окисления ионов этих металлов стабилизирована макроциклическим каркасом, и макроциклический комплекс Ni(II) претерпевает обратимый окислительно-восстановительный процесс, в то время как комплекс Cu(II) проявляет квазинеобратимое окислительно-восстановительное поведение. Величины констант скорости гетерогенного переноса электрона $k_{\text{Ni(II)}}^{0} > k_{\text{Cu(II)}}^{0}$ коррелирует со значениями коэф-фициентом диффузии (D_{o}). Оба макроцикла оказались перспективными по своей противомикробной активности в отношении исследованных бактерий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центральную аналитическую лабораторию Пенджабского университета (Чандигарх, Индия) за предоставление технической поддержки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Vijayaraj, A., Prabu, R., Suresh, R., and Sivaraj, C., New acyclic Schiff-base copper(II) complexes and their electrochemical, catalytic, and antimicrobial studies, *J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 64, p. 637.
- 2. Yoo, H.D., Shterenberg, I., and Gofer, Y., Mg rechargeable batteries: An on-going challenge, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 2265.
- 3. Dilip, C.S., Siva Kumar, V., and Prince, J., Synthesis and characterization of macrocyclic complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II), *Ind. J. Chem. Tech.*, 2012, vol. 19, p. 351.
- 4. Puhilbhai, G., Vasudhevan, S., and Kutti, R.S., *Spectrochim. Acta. Mol. Biomol.*, 2009, vol. 72, p. 687.
- Kumar, A., Vashistha, V.K., Tevatia, P., and Singh, R., Electrochemical studies of DNA interaction and antimicrobial activities of MnII, FeIII, CoII and NiII Schiff base tetraazamacrocyclic complexes. *Spectrochim. Acta Part A*, 2017, vol. 176, p. 123.
- Alexander, J.B., Jaume, C., and Francesco, A.D., Mixed aza-thia crowns containing the 1,10-phenanthroline sub-unit. Substitution reactions in [NiL(MeCN)][BF4]2 {L = 2,5,8-trithia[9](2,9)-1,10phenanthrolinophane, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1999, vol. 7, p. 1085.
- Siddiqi, A.Z., Khalid, M., and Kumar, S., Spectral and electro-chemical characterization of transition metal complexes of a modified [N₆] macrocycle. A mimic to cyclic hexapeptide, *Trans. Met. Chem.*, 2007, vol. 32, p. 913.
- 8. Mountford, P., Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry. J. Am. Chem. Soc. Reviews, 1998, vol. 27, p. 105.
- 9. Chandra, S. and Gupta, L.K., Spectroscopic studies on Mn(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes with N-donor tetradentate (N4) macrocyclic ligand derived from ethylcinnamate moiety, *Spectrochim. Acta A*, 2004, vol. 60, p. 2767.
- 10. Paryzek, W.R., Patroniak, V., and Lisowski, J., Metal complexes of polyaza and polyoxa Schiff base macrocycles, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, vol. 249, p. 2156.
- Kumar, A. and Singh, R., Voltammetric Determination of Molecular Modeling Parameters for Pentaazamacrocyclic Complexes of Mn(II) and Co(II), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2016, vol. 3, p. 382.
- Lever, A.B.P., Spectroscopic, thermal and magnetic properties of some transition metal complexes derived from 1-Phenyl-3-Substituted-4-Nitroso-5-Pyrazolones, Inorg. Electronic Spectroscopy, Elsevier Amsterdam 2nd Ed. 1984.
- Constable, E.C., *Coordination chemistry of macrocyclic compounds*, Oxford University Press Inc., New York, 1999.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

- Unver, H., Hayvah, Z., Synthesis, spectroscopic studies and structures of square-planar nickel(II) and copper(II) complexes derived from 2-{(Z)-[furan-2-ylmethyl]imino]methyl}-6-methoxyphenol, *Spectrochim. Acta. A.*, 2010, vol. 75, p. 782.
- Рознятовская, Н.В., Цирлина, Г.А., Рознятовский, В.В. Электровосстановление биядерного макроциклического комплекса меди(II) робсоновского типа в водных растворах. Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 955. [Roznyatovskaya, N.V., Tsirlina, G.A., and Roznyatovskii, V.V., Electroreduction of a Binuclear Macrocyclic Complex of Copper(II) of the Robson Type in Aqueous Solutions, Russ. J. Electrochem., 2004, vol. 40, p. 955].
- Zhang, J., Yang, Z., and Chengyong, C., Synthesis, crystal structures, electrochemical studies, and antioxidant activities of manganese(II) and copper(II) complexes of bis(*N*-allylbenzimidazol-2-ylmethyl)aniline, *Trans. Met. Chem.*, 2015, vol. 40, p. 152.
- 17. Singh, D. P., Malik, V., Kumar, R. and Kumar, K., Template synthesis of macrocyclic complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II): Spectroscopic, antibacterial and antifungal studies, *J. Serb. Chem. Soc.*, 2010, vol. 75, p. 763.
- Manawadevi, Y., Udugala, G., and Yuping, L., Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemical properties and electrocatalytic activity of an unexpected nickel(II) Schiff base complex derived from bis(acetyl-acetonato)nickel(II), acetone and ethylenediamine, *Trans. Met. Chem.*, 2014, vol. 39, p. 891.
- Kulkarni, A.D., Patil, S.A., and Badami, P.S., Electrochemical Properties of some Transition Metal Complexes: Synthesis, Characterization and In-vitro antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and

Fe(III) Complexes, Int. J. Electrochem.Sci.,2009, vol. 4, p. 717.

- Al-Bishri, H.M., El-Mossalamy, E.H., and El-Hallag, I.S., Convolutive Cyclic Voltammetry Investigation of Dicarboximide Laser Dye at a Platinum Electrode in 1,2-Dichloroethane, *Korean. Chem. Soc.*, 2011, vol. 55, p. 169.
- Kumar, A., Vashistha, V.K., Tevatia, P., and Singh, R., Voltammetric Determination of Molecular Modeling Parameters for Pentaazamacrocyclic Complexes of Mn(II) and Co(II), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2016, vol. 8, p. 848.
- Mishra, A.K., Bhattachrjee, B., and Rangarajan, S.K., Theory of electron transfer processes via chemisorbed intermediates: Part II. Current-potential characteristics, J. Electronal. Chem., 1992, vol. 331, p. 801.
- Chao, H., Mei, W., and Huang, Q., DNA binding studies of ruthenium(II) complexes containing asymmetric tridentate ligands, *J. Inorg. Biochem.*, 2002, vol. 92, p. 165.
- Sakata, K., Terada, O., Honda, T., and Hashimato, M., Preparation and Axial Ligation Behavior of a (2,3,11,12-Tetramethyldibenzo[b, i][1,4,8,11]Tetraaza-Cyclotetradecinato) Coba (II), Synth. Reac. Inorg. Met. Org. Chem., 1993, vol. 23, p. 373.
- 25. Andrews, J.M., Determination of minimum inhibitory concentrations, *J. Antimicrob. Chemo ther.*, 2001, vol. 48, p. 5.
- Kumar, A., Vashistha, V.K., Tevatia, P., and Sweety, S.R., Antimicrobial studies of tetraazamacrocyclic complexes of Fe(III) and Co(II), *Der Pharma Chemica.*, 2016, vol. 8, p. 146.