

УДК 541.64:547.5644

КОМПЛЕКСЫ Co(II), Ni(II) И Cu(II) С *N*-(2-ГИДРОКСИБЕНЗАМИДО)ФТАЛИМИДОМ

© 2019 г. Г. Г. Гондолова^{а, *}, С. З. Исмаилова^б, П. А. Фатуллаева^б, А. А. Меджидов^б

^а Институт экологии и природных запасов, Гянджинское отделение
Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Алиева 153, Гянджа, AZ 2003 Азербайджан
*e-mail: gulnargondolova@gmail.com

^б Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева
Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан

Поступило в Редакцию 13 сентября 2018 г.

После доработки 13 сентября 2018 г.

Принято к печати 27 сентября 2018 г.

Синтезированы и изучены методами ИК, электронной абсорбционной, ЭПР спектроскопии и термогравиметрии комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом (LH₂). В случае ионов Cu(II) образуются комплексы состава Cu₂L₂ биядерной структуры, в которых лиганд проявляет себя как дианион, в то время как ионы Co(II) и Ni(II) образуют комплексы состава M(LH)₂.

Ключевые слова: *N*-(2-гидроксибензамидо)фталиимид, комплексы меди, комплексы никеля, комплексы кобальта

DOI: 10.1134/S0044460X19030247

Соединения на основе гидразидов карбоновых кислот и их комплексы с металлами обладают антитуберкулезной [1, 2], противораковой [3–5], антималярийной [6] и антимикробной активностью [7, 8]. Известно, что фталиимидные производные гидразидов проявляют антимикробную активность [9, 10]. Ранее нами были получены и исследованы комплексы Fe(II) и Mn(II) с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом (LH₂), полученным на основе салицилгидразида и фталевого ангидрида [11]. В продолжение работ по синтезу и исследованию производных салицилгидразида и фталевого ангидрида и их комплексов с металлами в данной работе нами получены и изучены методами ИК, электронной абсорбционной, ЭПР спектроскопии и

термогравиметрии комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом.

N-(2-Гидроксибензамидо)фталиимид получен взаимодействием салицилгидразида с фталевым ангидридом в растворе ДМФА при 85°C в течение 3.5 ч [11]. Как было показано ранее, данный лиганд способен выступать в роли моно- и дианиона вследствие существования его в виде кето- и енольной форм (схема 1). При этом в координации с ионом металла могут участвовать атом кислорода фенольной группы, атом кислорода амидной группы и атом кислорода фталиимидного фрагмента.

Комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) получали взаимодействием Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O,

Схема 1.

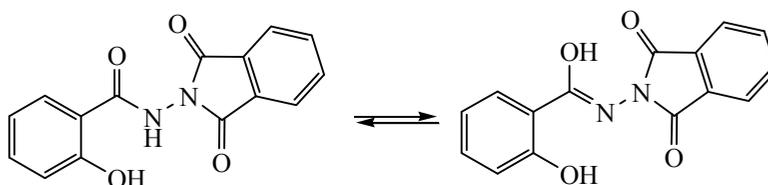
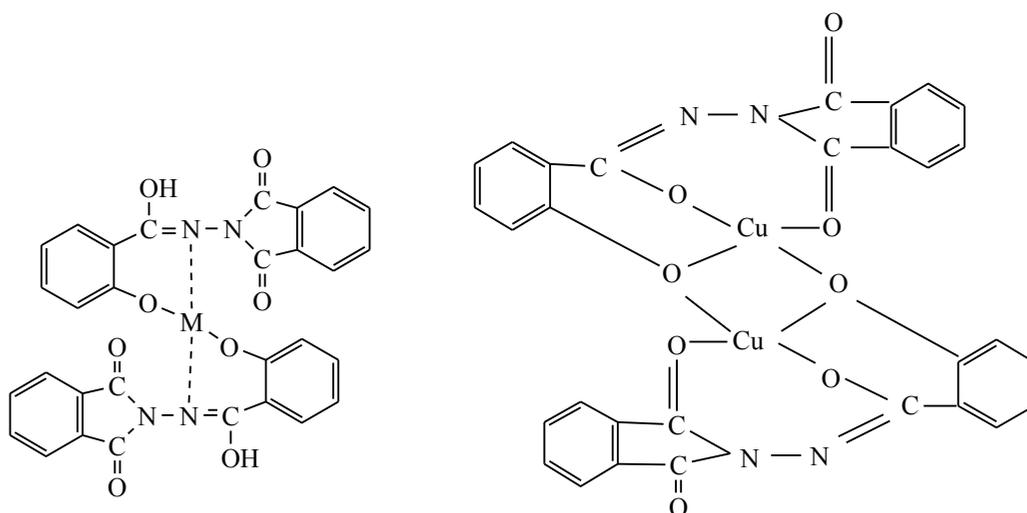


Схема 2.



M = Co(II), Ni(II).

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом в метаноле при 50–60°C. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК, УФ, ЭПР спектроскопии и термогравиметрии. Согласно данным элементного анализа (табл. 1), ионы Co(II) и Ni(II) образуют комплексы состава $\text{M}(\text{LH})_2$, в то время как в случае Cu(II) образуются комплексы состава Cu_2L_2 (схема 2).

В ИК спектрах комплексов Co(II) и Ni(II) в областях колебаний амидной группы и симметричных валентных колебаний связи C=O фталимидного фрагмента наблюдается заметный сдвиг в низкочастотную область по сравнению с исходным лигандом. При этом отсутствует полоса колебания фенольной OH-группы, наблюдаемая в исходном лиганде при 3400 см^{-1} (табл. 2). В ИК спектрах комплекса Cu(II) наблюдаются следующие изменения: слабая полоса при 1795 см^{-1} практически исчезает, полоса при 1725 см^{-1} несколько смещается в область низких энергий (1721 см^{-1}), а амидная полоса при 1653 см^{-1}

полностью исчезает. Отсутствует также полоса N–H валентных колебаний амидной группы, присутствующая в спектре свободного лиганда при 3272 см^{-1} . Эти данные указывают на участие в координации с ионами Cu(II) фенольного кислорода, енольного кислорода и кислорода фталимидного фрагмента.

В электронных спектрах поглощения раствора комплекса Cu(II) в смеси ДМФА и этанола (1:10) помимо полос лиганда [$\lambda_{\text{max}} = 218$ ($\epsilon = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), 228 ($\epsilon = 2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и 300 нм ($\epsilon = 8.1 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)] наблюдаются полосы поглощения при 347 нм (полоса переноса заряда) и очень широкая полоса при $\sim 667 \text{ нм}$. Спектр ЭПР этого комплекса в поликристаллическом состоянии представляет собой почти симметричный синглет с шириной линии (между точками максимального наклона) 450 Гц и *g*-фактором, равным 2.03.

В спектре комплекса кобальта(II) наряду с полосами поглощения лиганда присутствуют полосы переноса заряда при 365 нм ($\epsilon = 1.3 \times$

Таблица 1. Температуры плавления и данные элементного анализа комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом

Комплекс	Т. пл., °C	Найдено, %					Формула	Вычислено, %					M, г/моль
		C	H	N	O	M		C	H	N	O	M	
Cu_2L_2	>255	52.40	2.33	8.15	18.62	18.50	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cu}_2$	51.70	2.47	8.19	18.44	19.20	688.0
$\text{Ni}(\text{LH})_2$	>255	58.19	2.58	9.05	20.07	9.48	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ni}$	57.72	2.44	9.49	20.23	10.12	618.7
$\text{Co}(\text{LH})_2$	>255	58.16	2.58	9.04	20.70	9.52	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}$	57.74	2.81	8.82	21.06	9.57	618.9

Таблица 2. Данные ИК спектроскопии для комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом

Соединение	ν , см^{-1}					
	ОН _{фенол}	NH _{амид}	$\nu_{\text{ас}}(\text{CO}_{\text{фтал}})$	$\nu_{\text{с}}(\text{CO}_{\text{фтал}})$	CO _{амид}	CO _{фенол}
LH ₂	3400 ш	3272 ср	1795 сл	1734 с	1654 с	1212
Co(LH) ₂	3377 ш	3274 сл	1794 сл	1725	1651 с	1210
Ni(LH) ₂	3377	3274 сл	1795	1725	1648 с	1210
Cu ₂ L ₂	3416	–	1721	1626	–	1156

$10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и две полосы с низкой интенсивностью в видимой области 540 нм ($\epsilon = 27 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и 649 нм ($\epsilon = 6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Спектр комплекса никеля(II) содержит в видимой области три полосы поглощения: 485 нм ($\epsilon = 85 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), 15400 ($\epsilon = 8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и 740 нм ($\epsilon = 7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Согласно данным термогравиметрического анализа, разложение полученных комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом происходит в две стадии. Основная потеря массы происходит на первой стадии в области температур 300–400°C (55–75%, в зависимости от природы металла). На второй стадии в области 400–600°C происходит окончательное разложение с образованием соответствующих оксидов. Для комплексов Ni(II) и Cu(II) количества NiO и CuO, остающиеся после разложения, соответствуют содержанию металлов в комплексах (табл. 1).

Таким образом, получены комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимидом, который в зависимости от природы иона металла ведет себя как моноанионный бидентантный или дианионный тридентантный лиганд. Установлено, что ионы Co^{2+} и Ni^{2+} образуют комплексы состава $\text{M}(\text{LH})_2$, в случае же ионов и Cu^{2+} образуется комплекс состава Cu_2L_2 .

Синтез комплекса Cu_2L_2 . Смесь 0.04 моля *N*-(2-гидроксибензамидо)фталимида, 0.04 моля $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 35 мл метанола интенсивно перемешивали при 50–60°C в течение 30 мин. Кристаллический осадок отфильтровывали, многократно промывали водой и метанолом, затем сушили.

Синтез комплексов $\text{Ni}(\text{LH})_2$ и $\text{Co}(\text{LH})_2$ проводили аналогично, используя мольное соотношение лиганд:металл = 2:1.

ИК спектры снимали на спектрометре Nicolet IS10 в таблетках KBr. Электронные абсорбционные спектры получали на спектрофотометре UV-VIS

Evolution 60S. ЭПР спектры регистрировали на спектрометре Bruker BioSpin GmbH. Термогравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа NETZSCH STA 449 Fc.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patole J., Sandbhor U., Padhye S., Dileep D.N., Anson C.E., Powell A. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. Vol. 13. N 1. P. 51. doi 10.1016/S0960-894X(02)00855-7
2. Terzioğlu N., Gürsoy A. // Eur. J. Med. Chem. 2003. Vol. 38. N 2. P. 781. doi 10.1016/S0223-5234(03)00138-7
3. Cocco M.T., Congiu C., Lilliu V., Onnis V. // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14. N 2. P. 366. doi 10.1016/j.bmc.2005.08.012
4. Easmon J., Puerstinger G., Roth T., Feibig H., Jenny M., Jaeger W., Heinisch G., Hofmann G. // Int. J. Cancer. 2001. Vol. 94. N 1. P. 89. doi 10.1002/ijc.1427
5. Walcourt A., Loyevsky M., Lovejoy D.B., Gordeuk V.R., Richardson D.R. // Int. J. Biochem. Cell Biol. 2004. Vol. 36. N 3. P. 401. doi 10.1016/S1357-2725(03)00248-6.
6. Vicini P., Zani F., Cozzini P., Doytchinova I. // Eur. J. Med. Chem. 2002. Vol. 3. N 7. P. 64. doi 10.1016/S0223-5234(02)01378-8.
7. Shunsheng Z., Sijiao W., Xiangrong L., Li K. // J. Coord. Chem. 2012. Vol. 65. N 24. P. 4277. doi 10.1080/00958972.2012.738813.
8. Ming-Li L., Jian-Min D., Da-Cheng L., Jian-Zhong Cui, Da-Qi Wang // J. Mol. Struct. 2012. Vol. 1011. P. 140. doi 10.1016/j.molstruc.2011.12.024
9. Tian Y.P., Duan C.Y., Zhao C.Y. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. N 6. P. 1247. doi 10.1021/ic9603870.
10. Shi-Liang C., Zheng L., Jie L., Guo-Cheng H., Yan-Hong Li // J. Mol. Struct. 2012. Vol. 1014. P. 110. doi 10.1016/j.molstruc.2012.02.011.
11. Гондолова Г.Г., Меджидов А.А., Фатуллаева П.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 517; Gondolova G.G., Medzhidov A. A., Fatullaeva P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 3. P. 607. doi 10.1134/S1070363218030362

Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes of *N*-(2-Hydroxybenzamido)phthalimide

G. G. Gondolova^{a, *}, S. Z. Ismailova^b, P. A. Fatullaeva^b, and A. A. Mejidov^b

^a *Institute of Ecology and Natural Resources, Ganja Department of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
pr. G. Aliyeva 153, Ganja, AZ 2003 Azerbaijan*

**e-mail: gulnargondolova@gmail.com*

^b *M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

Received September 13, 2018; revised September 13, 2018; accepted September 27, 2018

Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with *N*-(2-hydroxybenzamido)phthalimide (LH₂) were synthesized and studied by IR, electron absorption, EPR spectroscopy and thermogravimetry. In the case of Cu(II) ions, binuclear Cu₂L₂ complexes are formed, while Co(II) and Ni(II) ions form M(LH)₂ complexes.

Keywords: *N*-(2-hydroxybenzamido)phthalimide, copper complexes, nickel complexes, cobalt complexes