

УДК 541.49;546.562

# КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА С БИС[2-(2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИ-*т*-БУТИЛБЕНЗИЛ)- ГИДРАЗИДОМ] МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. П. А. Фатуллаева\*

Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева  
Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида 113, Баку, AZ1143 Азербайджан  
\*e-mail: iradam@rambler.ru

Поступило в Редакцию 21 января 2019 г.

После доработки 3 апреля 2019 г.

Принято к печати 4 апреля 2019 г.

Синтезированы новые комплексы Mn(II) и Fe(III) с гидразоном на основе дигидразида малоновой кислоты и 3,5-ди-*т*-бутилсалицилового альдегида. Методами ИК, электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучено строение полученных комплексов. Бис[(2-гидрокси-3,5-ди-*т*-бутилбензилиден)гидразид] малоновой кислоты образует биядерные комплексы с ионами марганца и железа, в которых наблюдается ферромагнитное взаимодействие между ионами металлов.

**Ключевые слова:** основания Шиффа, гидразид малоновой кислоты, комплексы Mn(II), комплексы Fe(III)

**DOI:** 10.1134/S0044460X1908016X

Ацилгидразоны и их комплексы с ионами переходных металлов находят применение как лекарственные препараты против туберкулеза [1]. Они обладают противоопухолевой [2, 3] и антимикробной активностью [4].

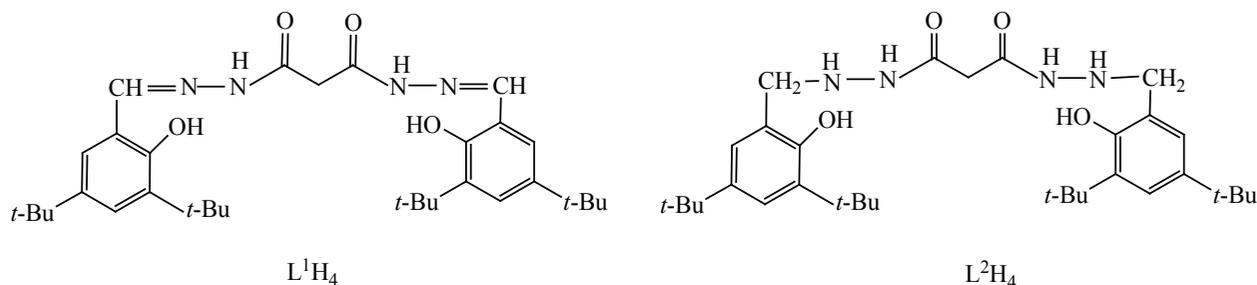
Дигидразоны на основе гидразидов двухосновных кислот являются полидентатными лигандами и образуют с ионами переходных металлов комплексы различного типа [5]. Дигидразоны на основе гидразида малоновой кислоты являются полидентатными лигандами, обладающими по меньшей мере шестью координирующими атома-

ми кислорода и азота, и образуют комплексы различного типа [6–16].

Дигидразоны на основе дигидразида малоновой кислоты обладают более высокой гибкостью по сравнению с дигидразонами других двухосновных кислот (например, щавелевой, фталевой и др.) из-за возможности вращения вокруг метиленовой группы [15]. Еще большая гибкость может быть достигнута за счет восстановления азометиновых связей в таких лигандах.

В данной работе нами проведен синтез комплексов Mn(II) и Fe(II) с бис[(2-гидрокси-3,5-ди-*т*-бу-

Схема 1.



тилбензил)гидразидом} малоновой кислоты  $L^2H_4$ , полученным путем восстановления азометиновых групп в бис[(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензилден)гидразиде} малоновой кислоты  $L^1H_4$  (схема 1).

В лигандах  $L^1H_4$  и  $L^2H_4$  карбонильная группа, связанная с гидразиновым фрагментом, способна переходить из кето-формы в енольную, атом водорода которой может депротонироваться при координировании, поэтому эти соединения потенциально способны выступать как моно-, би-, три- и тетраанионные лиганды.

Ионы переходных металлов, как правило, образуют с бис[(2-гидроксибензилден)гидразидом] малоновой кислоты комплексы, нерастворимые в воде и органических растворителях, что ограничивает возможность изучения их строения и свойств. Нами были получены малоноилдигидразоны 2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида. Комплексы на его основе с ионами Mn(II) и Fe(II) хорошо растворимы в полярных (метанол, этанол) и неполярных (бензол, хлороформ) растворителях.

Малоноилдигидразон 2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида был восстановлен боргидридом натрия по азометиновой группе с образованием бис[(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)гидразидом} малоновой кислоты  $L^2H_4$ . Комплексы на его основе с ионами Mn(II) и Fe(III) также обладали хорошей растворимостью в органических растворителях.

Строение полученных соединений было изучено методами ИК и УФ спектроскопии. Так, в электронных спектрах раствора лиганда  $L^1H_4$  в этаноле наблюдаются полосы поглощения при 285 и 296 нм (дублет) и 340 нм. Эти полосы могут быть отнесены к  $\pi$ - $\pi^*$ - и  $n$ - $\pi$ -переходам соответственно [15]. Полосу при 340 нм обычно относят к поглощению азометиновой группы, сопряженной с бензольным кольцом. В восстановленном лиганде  $L^2H_4$  полоса при 340 нм исчезает, что подтверждает ее принадлежность к сопряженной азометиновой группе. Вместо дублетной полосы при 285 и 296 нм появляется синглетная полоса при 285 нм.

При образовании комплекса марганца с лигандом  $L^1H_4$  в ультрафиолетовой области появляются пики при 267, 290 нм и перегибы при 320 и 340 нм. В видимой области спектра наблюдаются три полосы поглощения при 445, 610 и 720 нм, относя-

щиеся к полосе переноса заряда лиганд-металл и двум  $d-d$ -переходам соответственно. В комплексе марганца с лигандом  $L^2H_4$  синглетная полоса при 285 нм, наблюдаемая в спектре свободного гидразида, заметно уширяется и сдвигается в длинноволновую область ( $\lambda_{\max} = 305$  нм). В видимой области спектра наблюдается поглощение при  $\sim 400$  нм (перегиб) и слабая широкая полоса с  $\lambda_{\max} = 550$  нм.

В спектре комплекса железа с малоноилдигидразоном 2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида  $L^1H_4$  присутствуют практически те же полосы поглощения, что и в спектре комплекс марганца. Такое же подобие в электронных спектрах поглощения проявляют между собой комплексы Mn(II) и Fe(III) с лигандом  $L^2H_4$ .

В ИК спектре основания Шиффа  $L^1H_4$  наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к азометиновой группе  $C=N$  при  $1630$   $cm^{-1}$  и полоса амидной группы при  $1694$   $cm^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям карбонильной группы  $C=O$ . Две интенсивные полосы при  $3200$  и  $3080$   $cm^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям взаимодействующих групп NH и OH [15]. В восстановленном по азометиновой группе лиганде  $L^2H_4$  полосы азометиновой и карбонильной групп при  $1630$  и  $1695$   $cm^{-1}$  исчезают, и появляется уширенная полоса с максимумом при  $1620$   $cm^{-1}$ .

В ИК спектре комплекса марганца с шиффовым основанием  $L^1H_4$  полоса при  $1690$   $cm^{-1}$ , присутствующая в спектре свободного лиганда, исчезает, а полоса при  $1630$   $cm^{-1}$  несколько сдвигается в сторону низких энергий ( $1609$   $cm^{-1}$ ). Кроме того, появляется новая полоса поглощения при  $1654$   $cm^{-1}$ , которую можно отнести к координированной карбонильной группе.

В ИК спектре комплекса марганца с восстановленным лигандом  $L^2H_4$  полосы в области  $1600$ – $1700$   $cm^{-1}$  исчезают, а в области валентных колебаний наблюдаются слабое поглощение при  $3200$   $cm^{-1}$  и сильное поглощение при  $3400$   $cm^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям связей N–N и O–N в амино- и фенольной группах. Эти данные указывают на то, что карбонильная группа енолизована и выступает как анион при координации.

Попытки получения монокристаллов для рентгеноструктурных измерений не увенчались успехом. Получаемые монокристаллы имели де-

фектную структуру, однако с большой долей вероятности была установлена молекулярная структура для комплекса марганца с бис[(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)гидразидом] малоновой кислоты (см. рисунок). По данным РСА, комплекс является биядерным с отношением металл:лиганд = 1:1. Координация каждого иона марганца осуществляется двумя фенольными атомами кислорода, двумя атомами азота аминогруппы и двумя атомами кислорода амидного фрагмента, так что вокруг иона металла осуществляется октаэдрическое окружение. Аналогичное строение, по-видимому, имеет комплекс железа, у которого наблюдаются подобные комплексу марганца спектральные и магнитные свойства.

Величины магнитных моментов, измеренные при комнатной температуре, указывают на высокоспиновое состояние ионов железа и марганца в полученных комплексах:  $\mu_{эфф} = 7.2$  М. Б.  $[\text{Mn}_2(\text{L}^2\text{H}_2)_2]$  и  $\mu_{эфф} = 6.8$  М. Б.  $[\text{Fe}_2(\text{L}^2\text{H}_2)_2]$ . В соответствии с данными магнитных измерений ион марганца имеет степень окисления +2 (электронная конфигурация  $d^5$ ), поэтому лиганд в этом случае ведет себя как дианионный, и общую формулу этого соединения можно представить в виде  $[\text{Mn}_2(\text{L}^2\text{H}_2)_2]$ .

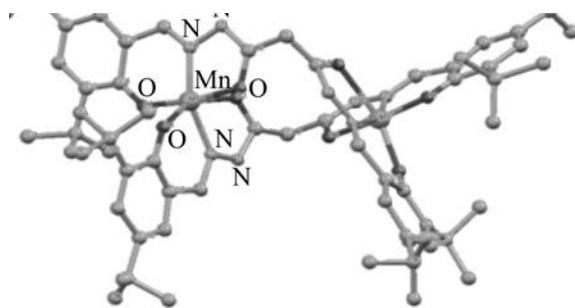
Комплекс железа с лигандом  $\text{L}^2\text{H}_4$  обладает также высоким магнитным моментом, соответствующим трехвалентному иону с электронной конфигурацией  $d^5$ . В этом случае состав комплекс должен иметь состав  $[\text{Fe}_2(\text{L}^2\text{H}_2)_2]$ .

Зависимость магнитной восприимчивости обоих комплексов от напряженности магнитного поля отклоняется от линейности, что может свидетельствовать о ферромагнитном внутримолекулярном взаимодействии между ионами Mn(II).

Таким образом, азометиновая группа в дигидразоне 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида и дигидразида малоновой кислоты может быть восстановлена до аминной с образованием гидрированного аналога исходного гидразона. Полученный восстановленный лиганд образует биядерные комплексы с ионами марганца(II) и железа(III).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометре Nicolet IS10. Электронные абсорбционные спектры по-



Общий вид молекулы комплекса  $\text{Mn}_2(\text{L}^2\text{H}_2)_2$  в кристалле.

лучали на спектрофотометре UV-VIS Evolution 60S. Элементный анализ проводили в аналитической лаборатории Тубитак (Анкара) на анализаторе LECOCHNS 932. Магнитные измерения проводили на собранной нами установке типа Фарадея с использованием в качестве эталона  $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]$ . В качестве баланса использовали аналитические весы с точностью измерений  $10^{-5}$  г. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре D8-QUEST с графитовым монохроматором с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения.

Дигидразид малоновой кислоты получали по известной методике [17], т. пл.  $153^\circ\text{C}$  (т. пл.  $152\text{--}154^\circ\text{C}$  [17]).

**Получение основания Шиффа из дигидразида малоновой кислоты и 3,5-ди-(*трет*-бутил)салицилового альдегида ( $\text{L}^1\text{H}_4$ ).** Смесь 1.32 г ( $10^{-2}$  моль) дигидразида малоновой кислоты в 20 мл метанола и 4.68 г ( $2 \times 10^{-2}$  моль) 2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида в 30 мл метанола перемешивали при температуре  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Выпавшие светло-желтые кристаллы отделяли и сушили на воздухе. Выход 70%, т. пл.  $238^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 70.11; Н 8.40; N 9.72; O 11.25.  $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 70.21; Н 8.51; N 9.93; O 11.35.

**Восстановление бис[(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензилиден)гидразида] малоновой кислоты.** К суспензии 5.64 г ( $10^{-2}$  моль) основания Шиффа  $\text{L}^1\text{H}_4$  в 40 мл метанола при интенсивном перемешивании прибавляли малыми порциями 1 г  $\text{NaBH}_4$ . После прибавления всего количества боргидрида и обесцвечивания реакционной массы перемешивание продолжали еще 0.5 ч. На следующий день бесцветный раствор разбавляли 3-кратным ко-

личеством воды и подкисляли 10%-ным водным раствором HCl до pH~7. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из смеси этанол-вода (1:1). Выход 68%, т. пл. 210°C. Найдено, %: C 69.59; H 9.05; N 9.60; O 11.17. C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 69.72; H 9.15; N 9.86; O 11.27.

**Получение комплекса Mn(II) с лигандом L<sup>2</sup>H<sub>4</sub>.** Смешивали растворы лиганда (0.57 г, 0.01 моль) в этаноле и ацетата марганца (0.24 г, 0.01 моль) в метаноле. Цвет раствора изменялся на коричневый. Через 10–15 мин наблюдалось образование мелкокристаллического темно-коричневого осадка, который отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 75%, т. пл. 205°C. Найдено, %: C 63.59; H 8.08; Mn 8.56; N 9.22; O 10.20. C<sub>66</sub>H<sub>100</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Mn<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 63.77; H 8.05; Mn 8.85; N 9.02; O 10.31.

**Получение комплекса Fe(III) с лигандом L<sup>2</sup>H<sub>4</sub>.** К раствору 0.57 г (0.01 моль) лиганда L<sup>2</sup>H<sub>4</sub> в 20 мл этанола прибавляли раствор 0.39 г (0.01 моль) соли Мора в 3 мл воды. Через 30 мин раствор фильтровали. Из фильтрата при длительном стоянии выпадали темные кристаллы, которые отфильтровывали и сушили. Выход 65%, т. пл. >250°C. C<sub>66</sub>H<sub>100</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 63.68; H 8.04; Fe 8.98; N 9.01; O 10.29. Найдено, %: C 63.49; H 8.00; Fe 8.81; N 9.15; O 10.12.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patole J., Sandbhor U., Padhye S., Deobagkar D.N., Anson C.E., Powell A. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003. Vol. 13. P. 51. doi 10.1016/S0960-894X(02)00855-7
2. Terzioglu N., Gürsoy A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2003. Vol. 38. P. 781. doi 10.1016/S0223-5234(03)00138-7
3. Easmon J., Puerstinger G., Roth T., Fiebig H.-H., Jenny M., Jaeger W., Heinisch G., Hofmann J. // *Int. Cancer.* 2001. Vol. 94. P. 89. doi 10.1002/ijc.1427
4. Vicini P., Zani F., Cozzini P., Doytchinova I. // *Eur. Med. Chem.* 2002. Vol. 37. P. 553. doi 10.1016/S0223-5234(02)01378-8
5. Gatto C.C., Schulz Lang E., Kupfer A., Hagenbach A., Abram U. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2004. Vol. 630. P. 1286. doi 10.1002/zaac.200400103
6. Saini R.P., Kumar V., Gupta A.K., Gupta G.K. // *Med. Chem. Res.* 2014. Vol. 23. P. 690. doi 10.1007/s00044-014-09494-0
7. Halli M.B., Vijayalaxmi B., Patil Sumathi R.B., Mallikarjun Kinni // *Pharma Chem.* 2012. Vol. 4. N 6. P. 2360.
8. Amin R.R., Yamany Y.B., Abo-Aly M., Hassan A.M. // *Nat. Sci.* 2011. Vol. 3. N 9. P. 783. doi 10.4236/ns.2011.39103
9. Boroujeni Kaveh P., Tamami B., Abdulmaleki A., Osfouri S., Fadavi A. // *Polymer Bull.* 2012. Vol. 68. N 4. P. 909. doi 10.1007/s00289-011-0581-1
10. Shobha R.S., Agaiah B., Srinivas K., Sarangapani M. // *Int. J. Chem. Sci.* 2010. Vol. 8. N 3. P. 1621.
11. Shobha R.S., Agaiah B., Sarangapani M. // *Int. J. Pharm. Technol.* 2010. Vol. 2. P. 356.
12. Lal R.A., Chakraborty J., Kumar A., Bhaumik S., Nath R.K., Ghosh D. // *Indian J. Chem. (A).* 2004. Vol. 43. P. 516. doi 10.1007/s11243-007-0189-3
13. Backes G.L., Neumann D.M., Jursic B.S. // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. Vol. 22. P. 4629. doi 10.1016/j.bmc.2014.07.022
14. Pal R., Kumar V., Beniwal V., Gupta G.K., Gupta A.K. // *Pharma Chem.* 2014. Vol. 6. P. 31.
15. Kundan T., Amanpreet K., Sandesh T., Krishana Ch.G., Kuwar S.N. // *Analyt. Chim. Acta.* 2014. Vol. 852. P. 196. doi 10.1016/j.aca.2014.09.016
16. Koch A., Kumar A., De A.K., Phukan A., Lal R.A. // *Spectrochim. Acta (A).* 2014. Vol. 129. P. 103. doi 10.1016/j.saa.2014.02.202
17. Ali A.A., Allazov M.R., Ilyasli T.M. // *Caspian J. Appl. Sci. Res.* 2013. Vol. 2. P. 85.

# Complexes of Manganese and Iron with Malonic Acid Bis[2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)hydrazide]

P. A. Fatullaeva\*

*Academician M. Nagiev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
pr. G. Dzhavida 113, Baku, AZ1143 Azerbaijan  
\*e-mail: iradam@rambler.ru*

Received January 21, 2019; revised April 3, 2019; accepted April 4, 2019

New Mn(II) and Fe(III) complexes were synthesized with hydrazone based on malonic acid dihydrazide and 3,5-di-*tert*-butylsalicylic aldehyde. Structure of the obtained complexes was studied by IR, electron spectroscopy and X-ray diffraction analysis methods. Malonic acid bis[(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylidene)hydrazide] forms binuclear complexes with manganese and iron ions, in which ferromagnetic interaction between metal ions is observed.

**Keywords:** Schiff bases, malonic acid hydrazide, Mn(II) complexes, Fe(III) complexes