

УДК 541.49

М.Т. Гусейнова, М.Н. Алиева, П.А. Фатуллаева, С.З. Исмаилова, Ш.И. Исмаилова

Мансура Тейфур кызы Гусейнова (✉), Махизар Наджаф кызы Алиева

Лаборатория «Физико-химические исследования новых органических соединений, присадок и различных композиций», Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, д. 113, Баку, Азербайджан, Az1143 e-mail: huseynovamansura@gmail.com (✉)

Пари Амрулла кызы Фатуллаева, Сабина Захид кызы Исмаилова, Шамсия Иса кызы Исмаилова

Лаборатория "Молекулярные магнетиты и полупроводники" Институт катализа и неорганической химии им. Акад. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, д. 113, Баку, Азербайджан, Az1143

КОМПЛЕКСЫ Cu (II), Co (II), Ni (II) С (2-ГИДРОКСИБЕНЗАЛИДЕН)-N,N-ДИЦИКЛОГЕКСИЛГЛИЦИЛГИДРАЗОНОМ

Синтезированы новые комплексы Cu (II), Ni (II) и Co (II) с салициден-N,N-дициклогексилглицилгидразоном при отношении лиганд:металл 1:1. На основе данных ИК-, электронной спектроскопии и дериватографического анализа предложено бинарное строение для этих комплексов.

Ключевые слова: гидразон дициклогексилглицина, комплексы меди, никель, кобальт, ИК спектры, электронные спектры, строение

M.T. Guseynova, M.N. Aliyeva, P.A. Fatullayeva, S.Z. Ismailova, Sh.I. Ismailova

Mansura T. Guseynova, Makhizar N. Aliyeva

Laboratory of Analysis and Physicochemical Researches of Additives, Azerbaijan National Academy of Sciences, acad. A. Kuliyev Institute of Additives, ave. G. Javid, 113, Baku, Azerbaijan, Az1143 e-mail: huseynovamansura@gmail.com (✉)

Pari A. Fatullayeva, Sabina Z. Ismailova, Shamsi I. Ismailova

Laboratory of Molecular magnets and semiconductors, Azerbaijan National Academy of Sciences, acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ave. G. Javid, 113, Baku, Azerbaijan, Az1143

Cu(II), Ni(II) Co(II) COMPLEXES OF (2-HYDROXYBENZYLIDENE)-N,N-DICYCLOHEXYLGLYCINEHYDRAZIDE

New metal complexes with salicylidene-N,N-dicyclohexylglycinehydrazide derivatives were synthesized. Cu(II), Ni (II), Co(II) complexes of (2-hydroxybenzylidene)-N',N'-dicyclohexylglycinehydrazide were obtained and investigated by IR, UV, VIS spectrometry and thermogravimetry. It was shown, that in these complexes the metal:ligand ratio is 1:1 and complexes are binuclear.

Key words: dicyclohexylglycine hydrazine, complexes of copper, nickel, cobalt, IR, electronic spectra, structure

Гидразоны карбоновых кислот и их комплексы с металлами обладают биологической и фармацевтической активностью как антиопухолевые [1-3], антимикробные [4-5], антималярийные [6] и антитуберкулезные препараты [7]. Интерес к этим соединениям существенно возрос также из-за возможности их использования в качестве стабилизаторов и пластификаторов полимеров [8], антиоксидантов [9], аналитических реагентов [10] и др. [11].

В данной работе получено новое производное гидразона-*N,N*-дициклогексилглицина с салициловым альдегидом и его комплексы с ионами переходных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры образцов снимались на спектрофотометре Nicolet 1510 в вазелиновом масле, электронные спектры – с использованием спектрофотометра Evolution 60S, дериватограммы – на приборе Derivatograf STA 449 F3 (YupiterNetzsh, Германия).

N,N-дициклогексилглицин

Смесь 18,13 г (0,1 моля) дициклогексил-амина, 9,45 г (0,1 моль) хлоруксусной кислоты и 8 г (0,2 моль) гидроксида натрия растиралась в течение 5 мин в фарфоровой ступке, и туда прибавлялось 25 мл воды. Затем в реакционную смесь добавляли еще 100 мл воды и кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 6 ч. Смесь подкисляли 10% соляной кислотой до нейтральной среды и упаривали в вакууме. Сухой остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. $T_{пл} > 250$ °С.

Найдено %; С 69,66; Н 10,43; N 6,22; O 13,69

Для $C_{14}H_{25}NO_2$

Вычислено %; С 70,25; Н 10,60; N 5,85; O 13,30

Гидразид *N,N*-дициклогексилглицина

3,62 г (0,02 моль) *N,N*-дициклогексилглицина растворяли в 45 мл метанола и туда добавляли 6 г 70%-ного гидразингидрата после чего смесь кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 6 ч. Раствор упаривали в вакууме, сухой остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. $T_{пл} > 250$ °С.

Найдено, %: С 70,66; Н 11,18; N 11,49; O 6,64

Для: $C_{14}H_{27}N_2O$

Вычислено, %: С 71,17; Н 11,23; N 11,51;

O 6,72

N-(салицилиден)-*N,N*-дициклогексилглицин-гидразон

К раствору $0,5 \cdot 10^{-1}$ моль (1,26 г) *N,N*-дициклогексилглицидгидразида в 25 мл этанола

добавляли $0,5 \cdot 10^{-2}$ моля (0,1 г) салицилового альдегида. Раствор приобретал желтую окраску. После отстаивания выпадали желтые кристаллы, которые отделяли и перекристаллизовывали из этилового спирта. $T_{пл} > 250$ °С.

Найдено, %: С 70,78; Н 8,53; N 11,47; O 9,22

Для: $C_{21}H_{31}N_3O_2$

Вычислено, %: С 70,55; Н 8,74; N 11,75; O 8,96

Синтез комплекса $(CuL)_2$

Раствор 0,01 моля лиганда LH_2 и 0,01 моля $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot 5H_2O$ в 10 мл метанола нагревали в течение 10 мин при 50-60 °С, затем упаривали до 1/3 исходного объема. Через сутки выпадали темно-зеленые кристаллы комплекса, $T_{пл} > 250$ °С.

Найдено, %: С 60,10; Н 7,38; Cu 14,62; N 10,15; O 7,80

Для: $C_{21}H_{30}CuN_3O_2$

Вычислено, %: С 60,05; Н 7,20; Cu 15,13; N 10,00; O 7,62

Синтез комплекса $(NiL)_2$

10 мл метанольного раствора 0,01 моля лиганда М3 и 0,01 моля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ нагревали в течение 20 мин при 50-60 °С, затем упаривали до 1/3 исходного объема. Через сутки выпадали светло-желтые кристаллы комплекса, $T_{пл} > 250$ °С.

Найдено, %: С 58,83; Н 5,30; Ni 15,12; N 13,20; O 7,55

Для: $C_{21}H_{30}NiN_3O_2$

Вычислено, %: С 58,79; Н 5,28; Ni 14,74; N 12,73; O 7,46

Синтез комплекса $(CoL)_2$

10 мл метанольного раствора 0,01 моля лиганда М3 и 0,01 моля $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ нагревали в течение 20 мин при 50-60 °С, затем упаривали до 1/3 исходного объема. Мгновенно наблюдалось выпадение осадка светло-оранжевого цвета, который постепенно менялся на коричневый, кристаллы комплекса, $T_{пл} \approx 210$.

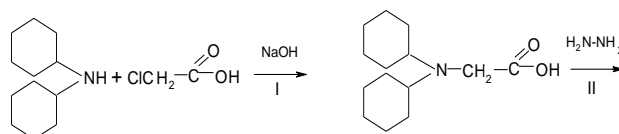
Найдено, %: С 60,93; Н 7,35; Co 15,29; N 10,17; O 6,26

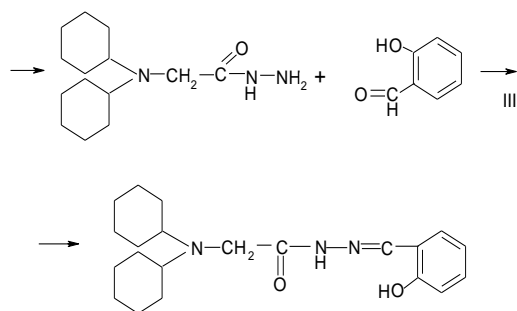
Для: $C_{21}H_{30}CoN_3O_2$

Вычислено, %: С 60,72; Н 7,28; Co 14,98; N 10,12; O 6,90

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

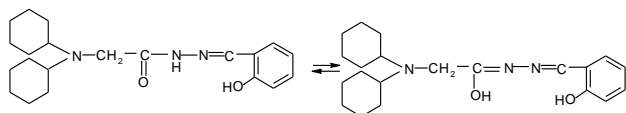
Салицилгидразид *N,N*-дициклогексилглицина был получен с соответствии с ниже приведенной схемой:





Было определено, что гидразид N,N-дихлоргексилглицина можно получить, минуя стадию получения сложного эфира производного глицина (II стадия). Реакция протекает в мягких условиях (температура, растворитель) с высоким выходом.

Гидразон LH₂ может вести себя как тридентатный двухзарядный дианионный лиганд вследствие таутомерного равновесия кето-форма – енол:



Благодаря наличию равновесия, лиганд может образовывать комплексы металлов либо с кислородом нейтральной кето-формы, либо с депротонированной енольной формой.

В ИК-спектрах лиганда LH₂ наблюдается полоса поглощения, соответствующая азометиновой группе C=N (1621 см⁻¹). Отсутствие в спектре ИК лиганда полосы амидной группы C=O указывает на полное преобладание енольной формы в этом соединении.

В то же время при 1206 см⁻¹ обнаруживается интенсивная полоса, которую можно отнести к C–O колебаниям енольной формы.

Электронный спектр LH₂ содержит полосы поглощения с максимумами при 216,293 и 355 нм, относящимся к поглощению ароматического ядра (две первые полосы), которое и сопряжено азометиновой группой. Эта азометиновая группа легко восстанавливается при комнатной температуре с превращением исходного гидразона LH₂ в гидразиновое производное.

Лиганд LH₂ образует с ионами переходных металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и др.) мелкокристаллические комплексные соединения, имеющие в соответствии с данными элементного анализа и дериватографии составы с отношением металл:лиганд 1:1. Это может указывать на биядерное строение полученных соединений.

При комплексообразовании с ионами Cu(II) полоса поглощения азометиновой группы C=N, находящаяся в исходном лиганде при 1621 см⁻¹, смещается до 1603 см⁻¹, а колебание C–O проявляется при 1206 см⁻¹ и 1196 см⁻¹. Широкая полоса гидроксильной группы, наблюдаемая в лиганде при 2200–3500 см⁻¹, при комплексообразовании исчезает. Приведенные данные указывают на участие в комплексообразовании азометиновой, енольной и гидроксильных фенольных групп.

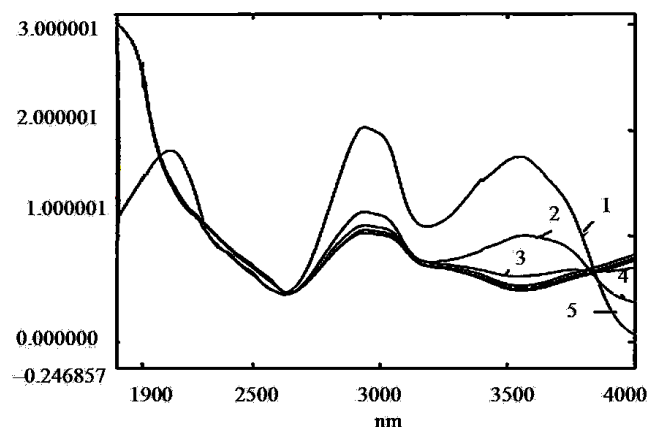
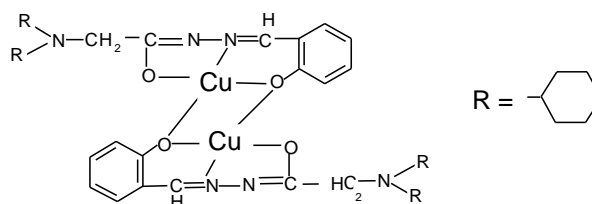


Рис. Изменение спектра поглощения LH₂ в растворе метанола во времени при восстановлении NaBH₄. Спектры записывались с интервалом 5 мин. 1 – исходный образец, 2 – через 5 мин после добавления NaBH₄, 3 – через 10 мин и т.д.

Fig. Change in LH₂ absorption spectrum in methanol solution during the time at reduction of NaBH₄. The spectra were recorded over intervals of 5 min. 1 – initial sample, 2 – 5 min after addition of NaBH₄, 3 – 10 min after addition and etc.

В термограммах комплекса меди с лигандом LH₂ не наблюдается потери массы, связанной с уходом молекул растворителя в интервале температур 100–220 °С. После полного разложения комплекса при 900 °С оставшееся количество твердого остатка 14,7% (металлическая медь) соответствовало содержанию меди в исходном комплексе 15,13%.

На основе совокупности полученных данных можно предположить следующее строение для комплексов Cu(II) с участием фенольных атомов кислорода в образовании мостиков между ионами металла.



Аналогичное строение можно предположить и для комплексов Co(II) и Ni(II).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Terzioqlu N., Gürsoy A.** // Eur. J. Med. Chem. 2003. 38. P. 781.
2. **Cocco M.T., Congiu C., Lilliu V.** // Onnis, Bioorg. Med. Chem. 2006. 14. P. 366.
3. **Easmon J., Puerstinger G., Roth T.** // Int. J. Carner. 2001. 94. P. 89.
4. **Vicini P., Zani F., Cozzini P., Doytchinova I.** // Eur. J. Med. Chem. 2007. 37. P. 553.
5. **Kashinath K., Durg V., Baburao K., Angadi S. D.** // In-term. T. Research Pharm. and Chem. A. 2014. 3. P. 557.
6. **Walcourt A., Loyevsky M., Lovejoy D.B.** // Int. J. Biochem, Cell boil. 2004. V. 36. P. 401.
7. **Patole J., Sandbhor U., Padhye S., Deobagkar D.N.** // Bioorg, Med. Chem. Lett. 2003. 13. P. 51.
8. **Külin U., Warzeska S., Pritzkow H., Kramer R.** // J. Am. Chem. Soc. 2001. 123. P. 8125.
9. **Karlin K.D., Zubieta J.** Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives, Adenine New York: Press Guilderland. 1983.
10. **Fabian M., Palmer G.** // Biochemistry. 2001. 40. P. 1867.
11. **Pozdnyakova I., P.W.** // Stafshede, Biochemistry. 2001. 40. P. 13728.

*Поступила в редакцию 01.12.2015 г.
Принята к опубликованию 10.03.2016 г.*