

УДК 541.49+547.298.71

В.В.Орисик, І.В.Бабічук, Ю.Л.Зборовський, С.І.Орисик, В.І.Пехньо, М.В.Вовк

**КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ 4-АМІНОБЕНЗГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ
З ІОНАМИ Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ТА Zn^{2+}**

Синтезовано ряд гідроксаматних та гідроксиматних комплексів Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} складу $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{ahba})_2]$ (1), $[\text{Zn}_2(\text{Hahba})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (2), $[\text{Co}(\text{Hahba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3), $[\text{Ni}(\text{Hahba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ahba})_2\text{Cl}_2]$ (5), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{ahba})_2(\text{NO}_3)_2]$ (6), де H_2ahba — 4-аміно-*N*-гідроксибензамід (АГБА). За даними ІЧ-, ЕСП- та ЯМР ^1H -спектральних досліджень встановлено, що АГБА взаємодіє з іонами металів по типу *O,O'*-координації. При цьому в нейтральному та слабокислому середовищі утворюються переважно гідроксаматні комплекси з координацією гідроксамової кислоти в нейтральній (комплекси 5, 6) або монодепротонованій (комплекси 2–4) формі. В середовищі КОН АГБА взаємодіє як діаніон, утворюючи гідроксиматний комплекс 1 аніонного типу. В залежності від природи металу центральний іон формує координаційний вузол у формі тетраедру (Zn^{2+}) або октаедру (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

ВСТУП. Гідроксамові кислоти — сполуки загальної формули $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^1\text{OH}$ ($\text{R}, \text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$), що містять карбонільну ($\text{C}=\text{O}$) та оксимну ($\text{N}-\text{OH}$) функціональні групи, завдяки чому є ефективними хелатуючими реагентами. З іонами перехідних металів вони утворюють стійкі комплексні сполуки, до складу яких входять як *O,O'*-бідентатні ліганди в моно- (гідроксамато) або бідепротонованій (гідроксимато) формі [1–5].

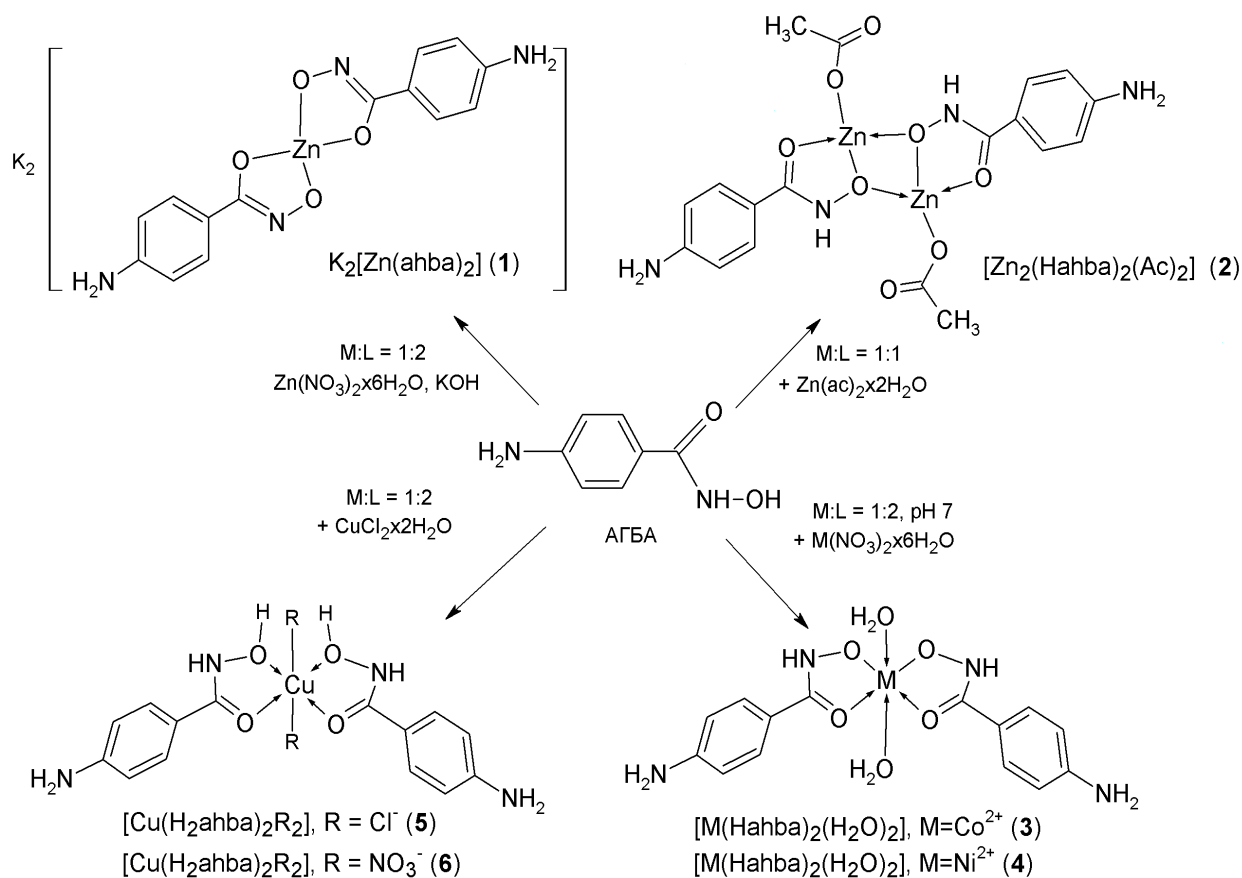
Гідроксамові кислоти знаходять широке практичне застосування, насамперед, як аналітичні препарати [6–9] та реагенти для селективної екстракції іонів металів з водних розчинів [10–13]. Крім того, комплексні сполуки з іонами біологічно важливих металів проявляють високу фізіологічну активність. У біологічному середовищі поліфункціональні гідроксамові кислоти здатні інгібувати металовмісні ензими і протеїни. Так, ряд природних і синтетичних гідроксамових кислот виявились ефективними інгібіторами цинк-залежних ензимів матричних протеїназ [14, 15] і гістон деацетилаз [16–18]. Координуючись з пептидним фрагментом, вони здатні зв'язувати в стійкі комплексні іони Zn^{2+} , що розташовані в каталітичному центрі цих ензимів. Гідроксамові кислоти також є інгібіторами ряду інших металозалежних ензимів, зокрема тих, які містять іони Fe^{3+} [19, 20], Ni^{2+} [21], Co^{2+} [22], Mn^{2+} [23] та

Cu^{2+} [24], що робить їх перспективними сполуками для дизайну нових фармацевтичних препаратів і пестицидів. Серед гідроксамових кислот природного походження слід відзначити так звані сідерофори — переносники іонів Fe^{3+} , які відіграють важливу роль у метаболічних процесах мікроорганізмів та рослин [5, 25–27].

У поданій роботі як хелатуючий реагент нами використаний 4-аміно-*N*-гідроксибензамід (АГБА) [28], який містить *N*-гідроксиамідну та аміногрупи, здатні до координації з іонами перехідних металів, а також фрагмент *para*-амінобензойної кислоти, що відноситься до природного метаболіту і попередника в біосинтезі фолієвої кислоти [29, 30]. На основі АГБА розроблено методи синтезу комплексів із Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Zn^{2+} та досліджено їх склад і будову.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез комплексів здійснювали взаємодією АГБА з солями відповідних металів у розчині етанолу. Ідентифікацію отриманих сполук проводили методами елементного аналізу, ІЧ-, ЕСП- та ЯМР ^1H -спектроскопії. Встановлено, що АГБА є ефективним хелатуючим реагентом, що взаємодіє з іонами металів як *O,O'*-бідентатний ліганд, утворюючи стійкі п'ятичленні металоцикли, причому перебіг реакцій комплексоутворення значною мірою залежить від рН середовища. Так, взаємодія АГБА з нітратом цинку при співвідно-

© В.В.Орисик, І.В.Бабічук, Ю.Л.Зборовський, С.І.Орисик, В.І.Пехньо, М.В.Вовк, 2014



шенні компонентів $\text{M:L} = 1:1$ у присутності KOH приводить до утворення комплексу 1, який містить дві молекули ліганду в бідепротонованій формі (схема). Оскільки лужне середовище сприяє депротонуванню ліганду, в цих умовах АГБА реагує як діаніон. Натомість взаємодія АГБА з ацетатом цинку при співвідношенні $\text{M:L} = 1:1$ приводить до біядерного комплексу 2, до складу якого входять дві молекули ліганду в монодепротонованій формі. Два іони цинку в даному комплексі зв'язані між собою атомами кисню депротонованої оксимної групи. Інші вільні координаційні місця в оточенні центрального іона займають ацетат-аніони.

Результатом взаємодії АГБА з нітратами кобальту та нікелю при співвідношенні $\text{M:L} = 1:2$ є утворення моноядерних комплексів 3 і 4 з аналогічною координацією двох монодепротонованих молекул ліганду (схема). Інші вакантні координаційні місця в оточенні металу займають молекули води. Реакція АГБА з хлоридом та нітратом міді при рН 4–5 приводить до формуван-

ня гідроксаматних моноядерних комплексів 5, 6. Оскільки в кислому середовищі подавляється депротонування АГБА, комплекси 5 і 6, на відміну від 3 і 4, містять дві молекули ліганду в нейтральній (не депротонованій) формі.

Електронні спектри поглинання (ЕСП). Електронний спектр АГБА представляє собою одну широку смугу з максимумом поглинання при 35700 см^{-1} (рис. 1). Розклад її на Гаусові компоненти засвідчив наявність чотирьох складових, що відповідають внутрішньомолекулярним електронним переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ анілінового фрагмента ($46200\text{--}35700 \text{ см}^{-1}$) та $n \rightarrow \pi^*$ -переходам $\text{C}=\text{O}$ -групи (33600 см^{-1}).

У гідроксаматному комплексі 1 АГБА знаходиться в бідепротонованій формі, яка містить новоутворену $\text{C}=\text{N}$ -групу, що і викликає, імовірно, зсув максимуму смуги поглинання на 800 см^{-1} у низькочастотну область (рис. 2, а).

ЕСП комплексів 4–6 подібні між собою, що пов'язано з однаковою координацією молекул АГБА до центрального іона металу. Смуги пог-

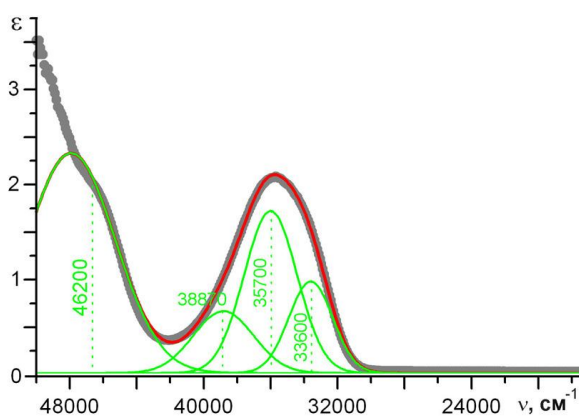


Рис. 1. Електронний спектр поглинання АГБА з розкладом на Гаусові компоненти.

ливання, що відповідають внутрішньолігандним електронним переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ у аніліновому фрагменті та $C=O$ -групі, зміщені у низькочастотну область на $\Delta\nu = 300\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, б).

Спектроскопія ЯМР 1H . У спектрах комплексів 1 і 2 майже без змін зберігаються характерні для АГБА сигнали ароматичних протонів, а також протонів аміногрупи (5.58–5.63 м.ч.), яка не приймає участі в комплексоутворенні. Слід відзначити, що в обох комплексах відсутні сигнали протонів гідроксильної групи, а в спектрі комплексу 1 — також сигнал NH протона гідроксамідної групи, що пов'язано з їх депротонуванням внаслідок комплексоутворення. Натомість присутній у комплексі 2 сигнал NH протона гідроксамідної групи зазнає значного слабкого зсуву ($\Delta\delta = +0.46$ м.ч.), обумовленого її входженням до складу металоциклу. Окрім цього,

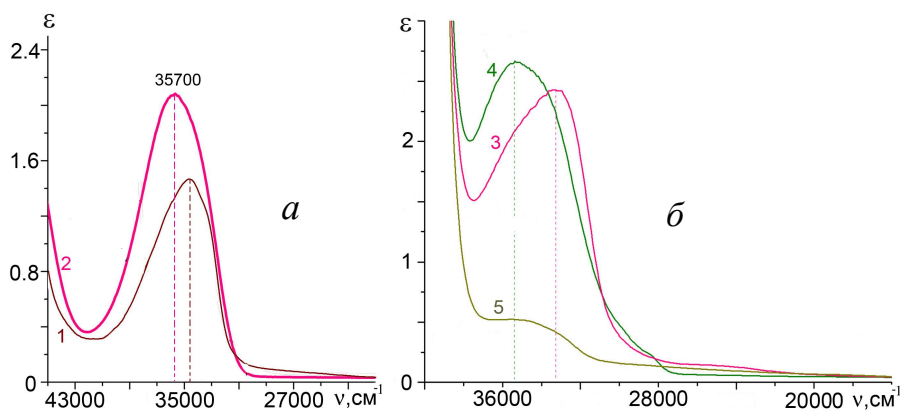


Рис. 2. Електронні спектри поглинання: а — комплексу 1 (1) та АГБА (2); б — комплексів 3–5 (3–5).

в комплексі 2 спостерігається синглет протонів CH_3 -групи оцтової кислоти при 1.84 м.ч. (рис. 3).

ІЧ-спектроскопія. У високочастотній області ІЧ-спектру АГБА наявні смуги поглинання валентних коливань внутрішньомолекулярного водневого зв'язку при 3634 cm^{-1} , $\nu(NH)$ аміно-і оксимної груп — при 3352 та 3302 cm^{-1} , а також асиметричних і симетричних коливань CN ароматичного ядра при 3084 та 2962 cm^{-1} . Область коливань у діапазоні $200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ містить ряд смуг поглинання, серед яких характеристичними є деформаційні коливання $\delta(NH)$ аміногрупи (1644 cm^{-1}), валентні $\nu(C=O)$ (1600 cm^{-1}) та коливання $N-O$ оксимної групи при 1092 cm^{-1} . У залежності від специфіки координації АГБА в ІЧ-спектрах комплексів відбувається відповідне зміщення даних смуг поглинання.

Високочастотна область ІЧ-спектра комплексу 1 не містить смуг поглинання валентних коливань OH та NH оксимної групи, що пов'язано з їх депротонуванням при переході АГБА в імідольну та таутомерну форму в процесі комплексоутворення.

На відміну від сполуки 1 у складі комплексу 2 є координований ацетат-аніон, що обумовлює появу інтенсивної смуги поглинання ($C=O$) при 1665 та смуги симетричних валентних коливань CH_3 при 2880 cm^{-1} .

У високочастотній області ІЧ-спектрів комплексів 3 і 4 наявні широкі смуги поглинання в області $3450\text{--}3630\text{ cm}^{-1}$, що відповідають коливанням як внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, так і OH координованої води. Валентні коливання OH оксимної групи в ІЧ-спектрі даних комплексів не візуалізовані через її депротонування при комплексоутворенні. Валентні коливання зв'язку $N-H$ груп NH_2 та $NH-OH$ проявляються при $3330/3320$ та $3241/3236\text{ cm}^{-1}$, зміщуючись відносно некоординованого АГБА на $\Delta\nu = -22/32$ та $-61/67\text{ cm}^{-1}$ у низькочастотну область, що викликане хелатним типом координації ліганду до центрального іона металу. Деформаційні коливання зв'язку NH аміногрупи зазнають не-

в комплексі 2 спостерігається синглет протонів CH_3 -групи оцтової кислоти при 1.84 м.ч. (рис. 3).

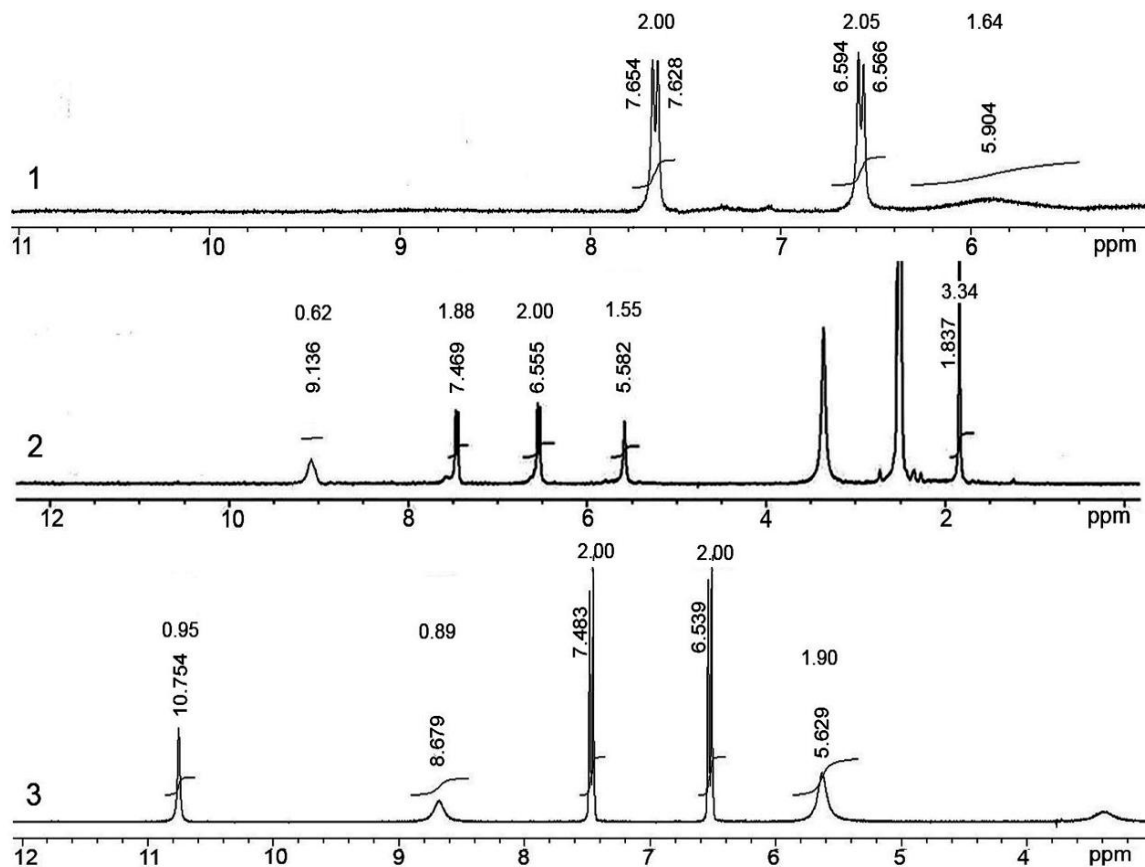


Рис. 3. Спектри ЯМР ^1H комплексів 1 (1), 2 (2) та АГБА (3).

значного зміщення у високочастотну область на $\Delta\nu = 7\text{--}11\text{ см}^{-1}$, в той час як $\nu(\text{C}=\text{O})$ — у низькочастотну на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$. При цьому площинні деформаційні коливання C-H бензольного ядра зазнають суттєвого зміщення в низькочастотну область на $\Delta\nu = -47/44\text{ см}^{-1}$, а валентні коливання N-O оксимної групи — на $-32/27\text{ см}^{-1}$, що також пов'язано з хелатним типом координації АГБА. Валентні коливання зв'язків M-O виявити неможливо через наявність у спектрі досить інтенсивних смуг поглинання деформаційних коливань $\delta(\text{C-H})_{\text{Ph}}$ та $\delta(\text{C-C})$, які їх повністю перекривають.

На відміну від сполук 1–4 у комплексах 5 і 6 АГБА координувана хелатним способом без депротонування OH оксимної групи, що позначається і на ІЧ-спектрах. У високочастотній області спектрів даних комплексів присутні смуги валентних коливань NH аміно- (3332 см^{-1}) та оксимної (3241 см^{-1}) груп, а також $\nu(\text{OH})_{\text{NHOH}}$ при 3440 см^{-1} . При цьому слід зазначити, що $\nu(\text{NH})$ аміно- та оксимної груп зміщені в спектрах комп-

лексів на $\Delta\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2} = 20\text{--}32$, $\Delta\nu(\text{NH})_{\text{NHOH}} = 59\text{--}61\text{ см}^{-1}$ у низькочастотну область, в той час як $\nu(\text{OH})_{\text{NHOH}}$ — у високочастотну область на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$. Область спектрів сполук 5 і 6 у діапазоні частот $200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ відрізняється присутністю в комплексі 6 інтенсивної смуги поглинання при 1380 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням N-O -зв'язку NO_3 -групи, яка входить у внутрішню сферу комплексу. В ІЧ-спектрі комплексу 5 смуга $\nu(\text{N-O})_{\text{NO}_3}$ відсутня, натомість у низькочастотній області проявляється інтенсивна смуга поглинання валентних коливань зв'язку Cu-Cl при 308 см^{-1} . Як і в попередніх комплексах, смуги поглинання валентних коливань N-O зміщені в низькочастотну область на $\Delta\nu = -25/22\text{ см}^{-1}$.

Таким чином, АГБА взаємодіє з іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} за типом O,O' -координації, при цьому в нейтральному та слабокислому середовищі утворюються гідроксаматні комплекси з координацією ліганду в нейтральній (комплекси 5, 6) або монодепротонаній (комплекси 2–4)

формі. В лужному середовищі АГБА взаємодіє як діаніон, утворюючи гідроксиматний комплекс I аніонного типу. Центральний іон, у залежності від природи металу, формує координаційний вузол у формі тетраедру (Zn^{2+}) або октаедру (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

Отримання комплексів та їх характеристики.

АГБА синтезували взаємодією етилового естеру 4-амінобензойної кислоти з двократним надлишком гідрохлориду гідроксиламіну в розчині метанолу. Вихід 68 %, т.топл. 200–201 °С (197–200 °С [31]).

Знайдено, %: С 55.39, Н 5.41, N 18.33. $C_7H_8N_2O_2$. Обраховано, %: С 55.26, Н 5.30, N 18.41.

Спектр ЯМР 1H , δ , млн $^{-1}$: 5.63 уш.с (2H, NH_2); 6.54 д (2H, $C^{3,5}H$, $J=8.4$ Гц); 7.48 д (2H, $C^{2,6}H$, $J=8.4$ Гц); 8.68 уш.с (1H, NH); 10.75 с (1H, OH). ІЧ-спектр, ν , см $^{-1}$: 3634 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3430 $\nu(OH)_{NHON}$; 3352 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3302 $\nu(NH)_{NHON}$; 3084 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2962 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1644 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1600 $\nu(C=O)$; 1556–1503 $\nu(Ph)$; 1407 $\delta(CH)_{plane}$; 1322, 1294 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1188 $\nu(C-N)_{CONHON}$; 1160 $\nu_{as}(Ph)$ асиметричні коливання кільця; 1092 $\nu(N-O)$; 1029 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 884 $\delta(C-H)_{Ph}$; 823 $\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 756–631 $\delta(C-H)_{Ph}$; 568 $\delta(N-O)_{NHON}$; 385, 323 $\delta(C-C)$.

Комплекс $K_2[Zn(ahba)_2]$ (1). Суміш, отриману із розчину АГБА 0.0304 г (0.2 ммоль) в 5 мл етанолу і 2 мл 2 М етанольного розчину KOH, додали до розчину 0.0298 г (0.1 ммоль) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 5 мл етанолу при постійному перемішуванні та нагріванні при 30–40 °С протягом 2.5 год. Осад, що утворився, через 25–30 год відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0262 г (59 %). Т.розкл. ≥ 180 °С.

Знайдено, %: С 37.75, Н 2.81, К 17.69, N 12.49, Zn 14.84. $C_{14}H_{12}K_2N_4O_4Zn$. Обраховано, %: С 37.88, Н 2.72, К 17.62, N 12.62, Zn 14.74.

Спектр ЯМР 1H , δ , млн $^{-1}$: 5.90 уш.с (2H, NH_2); 6.59 д (2H, $C^{3,5}H$, $J=8.4$ Гц); 7.65 д (2H, $C^{2,6}H$, $J=8.4$ Гц). Спектр ІЧ, ν , см $^{-1}$: 3620 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3300 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3075 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2922 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1650 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1500–1410 $\nu(Ph)$ та $\delta(CH)_{plane}$; 1275 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1188 $\nu(C-N)_{CONHON}$; 1135 $\nu_{as}(Ph)$ асиметричні коливання кільця; 1071 $\nu(N-O)$; 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 864 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820

$\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 735–610 $\delta(C-H)_{Ph}$; 545 $\delta(N-O)_{NHON}$; 400, 380 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , см $^{-1}$): 44050, 40100, 37200, 34500, 33000, 30000, 24000.

Комплекс $[Zn_2(ahba)_2(CH_3COO)_2]$ (2). До розчину 0.0439 г (0.2 ммоль) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в 1 мл оцтової кислоти і 5 мл етанолу при 35–40 °С і безперервному перемішуванні поступово додавали розчин АГБА 0.0304 г (0.2 ммоль) в 5 мл етанолу. Отриманий прозорий безбарвний розчин нагрівали при цій температурі протягом 4 год, після чого залишали для кристалізації в захищеному від світла місці. Через 30 днів утворився безбарвний кристалічний осад, який відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0948 г (86 %). Т.розкл. ≥ 210 °С.

Знайдено, %: С 39.29, Н 3.75, N 10.09, Zn 23.62. $C_{18}H_{20}N_4O_8Zn_2$. Обраховано, %: С 39.22, Н 3.66, N 10.16, Zn 23.73.

Спектр ЯМР 1H , δ , млн $^{-1}$: 1.84 с (3H, CH_3); 5.58 уш.с (2H, NH_2); 6.55 д (2H, $C^{3,5}H$, $J=8.4$ Гц); 7.47 д (2H, $C^{2,6}H$, $J=8.4$ Гц); 9.14 уш.с (1H, NH). Спектр ІЧ, ν , см $^{-1}$: 3620 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3300 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3255 $\nu(NH)_{NHON}$; 3070 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2925 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 2880 $\nu_s(CH)_{CH}$; 1665 $\nu(C=O)_{acetate}$; 1642 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1500–1408 $\nu(Ph)$ та $\delta(CH)_{plane}$; 1275 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1188 $\nu(C-N)_{CONHON}$; 1133 $\nu_{as}(Ph)$ асиметричні коливання кільця; 1071 $\nu(N-O)$; 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 864 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820 $\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 735–610 $\delta(C-H)_{Ph}$; 545 $\delta(N-O)_{NHON}$; 400, 380 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , см $^{-1}$): 37200, 35000, 33700, 30450, 24000.

Комплекс $[Co(ahba)_2(H_2O)_2]$ (3). Суміш, отриману із розчину 0.0304 г (0.2 ммоль) АГБА в 10 мл етанолу і 0.5 мл 0.1 М водного розчину KCl, додавали при безперервному перемішуванні і нагріванні (35–40 °С) до розчину 0.0291 г (0.1 ммоль) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл етанолу. Отриманий прозорий розчин малинового кольору нагрівали на водяній бані при слабкому кипінні зі зворотним холодильником протягом 2 год. Після охолодження розчину, що набув рН ≈ 6 , утворився осад червоного кольору, який відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0342 г (86 %). Т.розкл. 195–197 °С.

Знайдено, %: С 42.43, Н 4.66, Со 14.73, N 14.15. $C_{14}H_{18}CoN_4O_6$. Обраховано, %: С 42.33, Н 4.57, Со 14.84, N 14.10.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3623 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\nu(OH)$ та $\nu(OH)_{H_2O}$; 3330 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3241 $\nu(NH)_{NHOH}$; 3029 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2991 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1651 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1562 $\nu(Ph)$; 1501 $\nu(Ph)$; 1360 $\delta(CH)_{plane}$; 1325 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1183 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1150 $\nu_{as}(Ph)$; 1060 $\nu(N-O)$; 1013 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 899 $\delta(C-H)_{Ph}$; 823 $\delta(C-H)_{Ph}$ позаплощинні коливання; 723 $\delta(C-H)_{Ph}$; 621 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 558, 450, 388 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 35850, 33600, 30600, 26000, 19200, 16000.

Комплекс [Ni(Намба)₂(H₂O)₂] (4). Суміш, отриману змішуванням розчину 0.0304 г (0.2 ммоль) АГБА в 10 мл етанолу і 0.5 мл 0.1 М водного розчину КСІ, додавали при безперервному перемішуванні і нагріванні (35–40 °С) до розчину 0.0291 г (0.1 ммоль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл етанолу. Одержаний прозорий бірюзовий розчин нагрівали на водяній бані при слабкому кипінні зі зворотним холодильником протягом 2 год. Після охолодження розчину, що набув рН \approx 6, утворився осад салатого кольору, який відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0345 г (87 %). Т.розкл. 183–185 °С.

Знайдено, %: С 42.23, Н 4.66, N 14.19, Ni 14.65. $C_{14}H_{18}N_4NiO_6$. Обраховано, %: С 42.35, Н 4.57, N 14.11, Ni 14.78.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3621 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3320 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3236 $\nu(NH)_{NHOH}$; 3030 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2935 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1655 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1560 $\nu(Ph)$; 1500 $\nu(Ph)$; 1363 $\delta(CH)_{plane}$; 1348 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1182 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1150 $\nu_{as}(Ph)$; 1065 $\nu(N-O)$; 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 900 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820 $\delta(C-H)_{Ph}$; 725 $\delta(C-H)_{Ph}$; 620 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 558, 523, 478, 388 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 35280, 33000, 30600, 26000, 19200, 16000.

Комплекс [Cu(H₂амба)₂Cl₂] (5). До розчину 0.0341 г (0.2 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 5 мл етанолу при перемішуванні додавали 0.0609 г (0.4 ммоль) АГБА. Через 5 хв розчин забарвлювався в світло-зелений колір і спостерігалось утворення осаду. Суспензію нагрівали 2 год при температурі 40–50 °С. Після охолодження розчину, що набув рН \approx 4–5, випав осад сіро-зеленого кольору, який

відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.1422 г (81 %). Т.розкл. \geq 10 °С.

Знайдено, %: С 38.20, Н 3.75, Cl 16.04, Cu 14.59, N 12.63. $C_{14}H_{16}Cl_2CuN_4O_4$. Обраховано, %: С 38.32, Н 3.68, Cl 16.16, Cu 14.48, N 12.77.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3620 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\nu(OH)$; 3460 $\nu(OH)_{NHOH}$; 3320 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3243 $\nu(NH)_{NHOH}$; 3027 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2937 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1652 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1563 $\nu(Ph)$; 1500 $\nu(Ph)$; 1343, 1322 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1185 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1152 $\nu_{as}(Ph)$; 1067 $\nu(N-O)$; 1015 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 900 $\delta(C-H)_{Ph}$; 820 $\delta(C-H)_{Ph}$; 725 $\delta(C-H)_{Ph}$; 620 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 558, 523, 478, 388 $\delta(C-C)$; 308 $\nu(Cu-Cl)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 45120, 40300, 37250, 34800, 33000, 26900, 23000.

Комплекс [Cu(H₂амба)₂(NO₃)₂] (6). До розчину 0.0604 г (0.25 ммоль) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 10 мл етанолу при перемішуванні і нагріванні на водяній бані при 40–50 °С додавали АГБА (0.0761 г, 0.5 ммоль). Реакційну суміш нагрівали на водяній бані зі зворотним холодильником при слабкому кипінні протягом 20 хв. Після охолодження світло-зелений осад, що утворився, відфільтрували, промили етанолом, діетиловим етером і висушили в вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 0.0910 г (74 %). Т.розкл. \geq 10 °С.

Знайдено, %: С 34.09, Н 3.40, Cu 12.87, N 16.04. $C_{14}H_{16}CuN_6O_{10}$. Обраховано, %: С 34.19, Н 3.28, Cu 12.92, N 17.09.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3610 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $\nu(OH)$; 3450 $\nu(OH)_{NHOH}$; 3332 $\nu(NH)_{NH_2}$; 3241 $\nu(NH)_{NH-OH}$; 3020 $\nu_{as}(CH)_{Ph}$; 2967 $\nu_s(CH)_{Ph}$; 1654 $\delta(NH)_{NH_2}$; 1595 $\nu(C=O)$; 1561 $\nu(Ph)$; 1503 $\nu(Ph)$; 1380 $\nu(N-O)_{NO_3}$; 1348 $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$; 1270, 1184 $\nu(C-N)_{CONHOH}$; 1152 $\nu_{as}(Ph)$; 1070 $\nu(N-O)$; 1020 $\nu_s(Ph)$ симетричні коливання кільця; 900 $\delta(C-H)_{Ph}$; 819 $\delta(C-H)_{Ph}$; 727 $\delta(C-H)_{Ph}$; 643, 625 $\delta(N-O)_{NHOH}$; 531, 483, 400, 352 $\delta(C-C)$. Гаусові компоненти ЕСП (ν , cm^{-1}): 45120, 40300, 37300, 34600, 33000, 30000, 26000, 23000.

РЕЗЮМЕ. Синтезований ряд гидроксаматных и гидроксиматных комплексов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} состава $K_2[Zn(амба)_2]$ (1), $[Zn_2(Намба)_2(CH_3COO)_2]$ (2), $[Co(Намба)_2(H_2O)_2]$ (3), $[Ni(Намба)_2(H_2O)_2]$ (4), $[Cu(H_2амба)_2Cl_2]$ (5), $[Cu(H_2амба)_2(NO_3)_2]$ (6), где $H_2амба$ — 4-амино-N-гидроксибензамид (АГБА). По

данным ИК-, ЭСП- и ¹H ЯМР-спектров установлено, что АГБА взаимодействует с ионами металлов по типу *O,O'*-координации. При этом в нейтральной и слабокислой среде образуются, в основном, гидроксаматные комплексы с координацией АГБА в нейтральной (комплексы 5, 6) или монодепротонированной (комплексы 2—4) форме. В среде КОН АГБА взаимодействует в качестве дианиона, образуя гидроксаматный комплекс 1 анионного типа. В зависимости от электронного строения металла центральный ион формирует тетраэдрический (Zn²⁺) или октаэдрический (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) координационный узел.

SUMMARY. A series of hydroxamato- and hydroximato-Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ complexes of K₂[Zn(ahba)₂] (1), [Zn₂(Hahba)₂(CH₃COO)₂] (2), [Co(Hahba)₂(H₂O)₂] (3), [Ni(Hahba)₂(H₂O)₂] (4), [Cu(H₂ahba)₂Cl₂] (5), [Cu(H₂ahba)₂(NO₃)₂] (6) composition (H₂ahba — 4-amino-N-hydroxibenzamid, AHBA) have been synthesized. By using IR, UV-Vis and ¹H NMR spectroscopy established that AHBA interacts with metal ions as *O,O'*-bidentate chelate reagent. In the neutral and weakly acidic medium formed mainly complexes with coordination of AHBA in neutral (complexes 5, 6) or monodeprotonated (complexes 2—4) form. AHBA interacts as dianion in KOH medium; resulting in a complex 1 is formed. Depending on the electronic structure of metal ion, occurs the formation of complexes of tetrahedral (Zn²⁺) or octahedral (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) geometry.

ЛІТЕРАТУРА

- Codd R. // *Coord. Chem. Rev.* -2008. -**252**, № 12—14. -P. 1387—1408.
- Gez S., Luxenhofer R., Levina A. et al. // *Inorg. Chem.* -2005. -**44**, № 8. -P. 2934—2943.
- Griffith D.M., Szocs B., Keogh T. et al. // *J. Inorg. Biochem.* -2011. -**105**, № 6. -P. 763—769.
- Sharma N., Kumari M., Kumar V. et al. // *J. Coord. Chem.* -2010. -**63**, № 11. -P. 1940—1950.
- Edwards D.C., Myneni S.C.B. // *J. Phys. Chem. A.* -2005. -**109**, № 45. -P. 10249—10256.
- Agrawal Y.R., Roshania R.D. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* -1980. -**89**, № 3. -P. 159—174.
- Bask V.C., Yoe J.H. // *Talanta.* -1966. -**13**, № 5. -P. 735—744.
- Agrawal S., Khan F., Ganesh S. // *Chem. Materials Res.* -2012. -**2**, № 7. -P. 58—63.
- Raghunathan M. // *Chem. Sci. Transactions.* -2014. -**3**, № 1. -P. 403—409.
- Vernon F., Khorassani H. // *Talanta.* -1978. -**25**, № 7. -P. 410—412.
- Zhang W., Pranolo Y., Urbani M., Cheng C.Y. // *Hydrometallurgy.* -2012. -**119—120**, № 5. -P. 67—72.
- Pat. 3900551 USA, *Int. Cl. B01d 11/04; C01g 43/00.* -Publ. 19.08.1975.
- Pat. 5487842 USA, *Int. Cl. C09K 3/00; C22B 3/00; C21B 3/00.* -Publ. 30.01.1996.
- Chiu Y.-H., Gabriel G.J., Canary J.W. // *Inorg. Chem.* -2005. -**44**, № 1. -P. 40—44.
- Hou T., Zhang W., Xu X. // *J. Computer-Aided Molecular Design.* -2002. -**16**, № 1. -P. 27—41.
- Grassadonia A., Cioffi P., Simiele F. et al. // *Cancers.* -2013. -**5**, № 3. -P. 919—942.
- Schafer S., Saunders L., Eliseeva E. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* -2008. -**16**, № 4. -P. 2011—2033.
- Miller T.A., Witter D.J., Belvedere S. // *J. Med. Chem.* -2003. -**46**, № 24. -P. 5097—5116.
- Teo J.W.P., Thayalan P., Beer D. et al. // *Antimicrob. Agents Chemother.* -2006. -**50**, № 11. -P. 3665—3673.
- Hackbarth C.J., Chen D.Z., Lewis J.G. et al. // *Ibid.* -2002. -**46**, № 9. -P. 2752—2764.
- Upadhyay L.S.B. // *Indian J. Biotechnology.* -2012. -**11**. -P. 381—388.
- Grant S.K., Green B.G., Kozarich J.W. // *Bioorg. Chem.* -2001. -**29**, № 4. -P. 211—222.
- Huguet F., Melet A., de Sousa R.A. et al. // *Chem. Med. Chem.* -2012. -**7**, № 6. -P. 1020—1030.
- Kwak S.-Y., Lee S., Choi H.-R. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2011. -**21**, № 18. -P. 5155—5158.
- Holmün B.A., Casey W.H. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -1996. -**60**, № 22. -P. 4403—4416.
- Powell P.E., Szanislo P.J., Cline G.R., Reid C.P.P. // *J. Plant Nutrition.* -1982. -**5**, № 4—7. -P. 653—673.
- Boukhalfa H., Crumbliss A.L. // *BioMetals.* -2002. -**15**, № 4. -P. 325—339.
- Li Q., da Silva M.F., Jinghua Z., Pombeiro A.J.L. // *J. Organomet. Chem.* -2004. -**689**, № 24. -P. 4584—4591.
- Wegkamp A., van Oorschot W., de Vos W.M., Smid E.J. // *Appl. Environ. Microbiol.* -2007. -**73**, № 8. -P. 2673—2681.
- Walsh C.T., Haynes S.W., Ames B.D. // *Nat. Prod. Rep.* -2012. -**29**, № 1. -P. 37—59.
- Gale G.R., Hynes J.B. // *J. Med. Chem.* -1968. -**11**, № 1. -P. 191—194.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 18.07.2014