

УДК 547.298.71+541.49

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ 4-АМІНОБЕНЗГІДРОКСАМОВОЇ КИСЛОТИ З ІОНАМИ Ru(III), Rh(III) ТА Pd(II)

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

Інститут органічної хімії НАН України

02660, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: zborovsky@ioch.kiev.ua

\* Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

**Ключові слова:** 4-амінобензгідроксамова кислота; реакції комплексоутворення; комплекси Ru(III), Rh(III) та Pd(II); O,O'-координація

Синтезовано ряд гідроксаматних та гідроксиматних комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) із 4-аміно-N-гідроксибензамідом (АГБА) та досліджено їх ІЧ, ЕСП та ЯМР <sup>1</sup>H спектральні характеристики. Встановлено, що АГБА взаємодіє з іонами металів головним чином за типом O,O'-координації, причому будова комплексів значною мірою залежить від рН середовища. В кислому та слабокислому середовищах АГБА утворює переважно гідроксаматні комплекси з координацією гідроксамової кислоти в нейтральній або монодепротонованій формах. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах гідроксаматних комплексів синглет NH протона зсувається в сильне поле, що пов'язано з утворенням металохелатних циклів. В лужному або близькому до нейтрального середовищах АГБА взаємодіє як діаніон, що приводить до утворення гідроксиматних комплексів аніонного типу. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах таких комплексів синглету NH та OH протонів відсутні. В залежності від природи металу центральний іон формує координаційний вузол у формі плоского квадрата [комплекси Pd(II)] або октаедра [комплекси Ru(III) і Rh(III)], що підтверджується наявністю d-d переходів в електронних спектрах поглинання. В ІЧ-спектрах комплексів найбільш характерними є смуги поглинання валентних коливань зв'язку N–O оксимної групи, які зазнають низькочастотного зміщення на  $\Delta\nu = -(24-44)$  см<sup>-1</sup>. Отримані результати, а також аналіз літературних даних показують, що в реакціях комплексоутворення гідроксамових кислот з іонами перехідних металів підвищення рН середовища сприяє бідентатній координації АГБА з утворенням п'ятичленних металоциклів хелатного типу.

### COMPLEXATION OF 4-AMINO-N-HYDROXYBENZAMIDE WITH Ru(III), Rh(III) AND Pd(II) IONS

Yu.L.Zborovskii, I.V.Babichuk, V.V.Orysyk, S.I.Orysyk, V.I.Pekhnyo, M.V.Vovk

**Key words:** 4-aminobenzhydroxamic acid; complexation reactions; complexes of Ru(III), Rh(III) and Pd(II); O,O'-coordination

A series of hydroxamate and hydroximate complexes of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) with 4-amino-N-hydroxybenzamide (AHBA) has been synthesized, and their IR, UV-Vis and NMR <sup>1</sup>H spectral characteristics have been studied. It has been found that AHBA interacts with metal ions mainly by the type of O,O'-coordination, wherein the structure of the complexes is largely dependent on the pH of medium. In acidic and weakly acidic media AHBA predominantly forms hydroxamate complexes with coordination of hydroxamic acid in neutral or mono deprotonated states. In NMR <sup>1</sup>H spectra of hydroxamate complexes a singlet of NH protons is shifted upfield, which is associated with formation of cyclic metal chelates. In alkaline or near neutral media AHBA reacts as dianion to form anionic type hydroxamate complexes. In NMR <sup>1</sup>H spectra of such complexes the singlets of NH and OH are absent. Depending on the nature of the metal, the central ion forms a square-planar [complexes of Pd(II)] or octahedral [complexes of Ru(III)] coordination unit, and it confirms the presence of d-d transition in electronic absorption spectra. The most characteristic of absorption bands in IR-spectra of the complexes are oxime group N–O of stretching vibrations that undergo low frequency offset by  $\Delta\nu = -(24-44)$  cm<sup>-1</sup>. The results obtained, as well as analysis of the published data show that increase of pH in the complexation reactions of hydroxamic acids leads to bidentate coordination of AHBA with formation of five-membered metallocycles.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 4-АМИНОБЕНЗГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Ru(III), Rh(III) И Pd(II)

Ю.Л.Зборовский, И.В.Бабичук, В.В.Орысык, С.И.Орысык, В.И.Пехньо, М.В.Вовк

**Ключевые слова:** 4-аминобензгідроксамова кислота; реакції комплексоутворення; комплекси Ru(III), Rh(III) і Pd(II); O,O'-координація

Синтезовано ряд гідроксаматних та гідроксиматних комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з 4-аміно-N-гідроксибензамідом (АГБА) та изучены их ИК, ЭСП и ЯМР <sup>1</sup>H спектральные характеристики. Установлено, что АГБА взаимодействует с ионами металлов главным образом по типу O,O'-координации, причем строение комплексов в значительной степени зависит от рН среды. В кислой и слабокислой средах АГБА образует преимущественно гидроксаматные комплексы с координацией гидроксамовой кислоты в нейтральной или монодепротонованной формах. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах гидроксаматных комплексов синглет NH протона смещается в сильное поле, что связано с образованием металлохелатных циклов. В щелочной или близкой к нейтральной средах АГБА взаимодействует как дианион, что приводит к образованию гидроксиматных комплексов анионного типа. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах таких комплексов синглеты NH и OH протонов отсутствуют. В зависимости от природы металла центральный ион формирует координационный узел в форме плоского квадрата [комплексы Pd(II)] или октаэдра [комплексы Ru(III) и Rh(III)], что подтверждает наличие d-d переходов в электронных спектрах поглощения. В ИК-спектрах комплексов наиболее характерными являются полосы поглощения валентных колебаний связи N–O оксимной группы, которые претерпевают низкочастотное смещение на  $\Delta\nu = -(24-44)$  см<sup>-1</sup>. Полученные результаты, а также анализ литературных данных показывают, что в реакциях комплексообразования гидроксамовых кислот с ионами переходных металлов повышение рН среды способствует бидентатной координации АГБА с образованием пятичленных металоциклов хелатного типа.

Інтерес до вивчення властивостей комплексних сполук платинових металів (ПМ) пов'язаний із можливістю їх практичного застосування. Так, ряд комплексів ПМ з органічними лігандами запропоновано використовувати як високоєфективні фотолюмінісцентні матеріали [1, 2], каталізатори хімічних реакцій [3-5], а також в ролі проміжних сполук у процесах селективної екстракції іонів ПМ та їх кількісного визначення [6].

Предметом інтенсивних досліджень впродовж останніх 15-20 років стали реакції комплексоутворення іонів ПМ з поліфункціональними органічними реагентами, що здатні входити до складу комплексів як полідентатні ліганди, утворюючи п'яти- або шестичленні металоцикли. Такі комплексні сполуки відзначаються високою стійкістю у водних розчинах у широкому діапазоні рН, а також у фізіологічних середовищах, що дозволяє використовувати їх як перспективні субстрати для дизайну нових фармацевтичних препаратів [5, 7-9].

Ефективними *O,O'*-донорними хелатуючими реагентами є гідроксамові кислоти, які в залежності від рН середовища, в монодепротонованій (гідроксаматній) або бідепротонованій (гідроксиматній) формах [10, 11] утворюють з іонами перехідних металів стійкі п'ятичленні металоцикли (схема 1).

В поданій роботі як металохелатор був використаний 4-аміно-*N*-гідроксibenзамід (АГБА,  $H_2ahba$ ) [12] – реагент, що містить *N,O*-нуклеофільні реакційні центри, здатні до координації з іонами ПМ, а також фрагмент *para*-амінобензойної кислоти – природного метаболіту та попередника в біосинтезі фолієвої кислоти [13, 14].

Синтез комплексних сполук **1-6** представлений на схемах 2-4. Їх ідентифікацію проводили ме-

тодами елементного хімічного аналізу, ІЧ-, ЕСП- та ЯМР  $^1H$  спектроскопії. Встановлено, що спосіб координації АГБА до іона металу залежить як від природи останнього, так і від умов проведення реакції.

В кислому середовищі АГБА як слабка кислота реагує з  $PdCl_2$  в нейтральній (непротонованій формі), утворюючи комплекс **1** (схема 2) з монодентатною координацією ліганду через атом азоту аміногрупи.

Реакція  $K_2[PdCl_4]$  з двократним надлишком АГБА в середовищі 0,1 М КСl при не менше ніж 2 год нагріванні супроводжується бідепротонованням ліганду, що приводить до утворення 5-членного металоциклу аніонного типу **2**, в якому, на відміну від **1**, АГБА координована бідентатно хелатним способом атомами кисню двічі депротонованої *N*-гідроксамідної групи. При співвідношенні  $M:L=1:1$  гідроксиматний комплекс паладію виділити в твердому стані не вдалось.

Взаємодія трис(трифенілфосфін)хлориду рутенію(II) з АГБА у співвідношенні компонентів  $M:L=1:2$  приводить до змішанолігандного комплексу **3** (схема 3) з хелатною *O,O'*-координацією двох молекул монодепротонованої гідроксамової кислоти та молекули трифенілфосфіну. Вакантне координаційне місце в оточенні металу займає аніон хлору. При цьому відбувається окиснення рутенію(II) до більш стабільного рутенію(III), про що свідчать дані ЕСП (наявність d-d переходів) та РФС ( $E_{зв. Ru3d_{5/2}}=281.3$  eВ). Такі зміни спостерігаються і візуально: в процесі синтезу відбувається зміна кольору розчину з коричневого до фіолетового. При тривалому нагріванні (більше 4 год) та співвідношенні  $M:L = 1:3$  реакція супро-

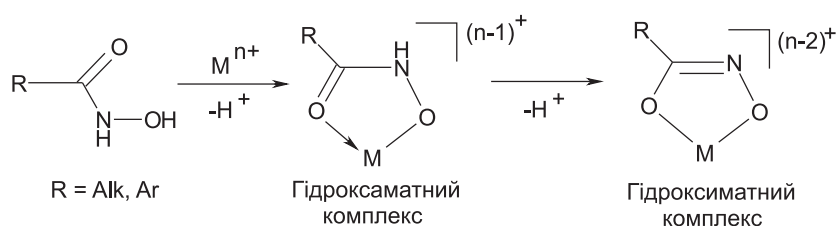


Схема 1

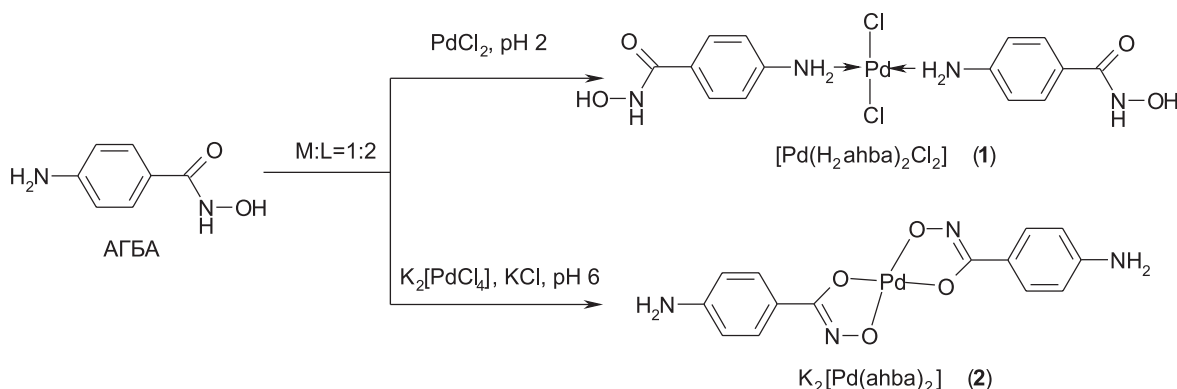


Схема 2

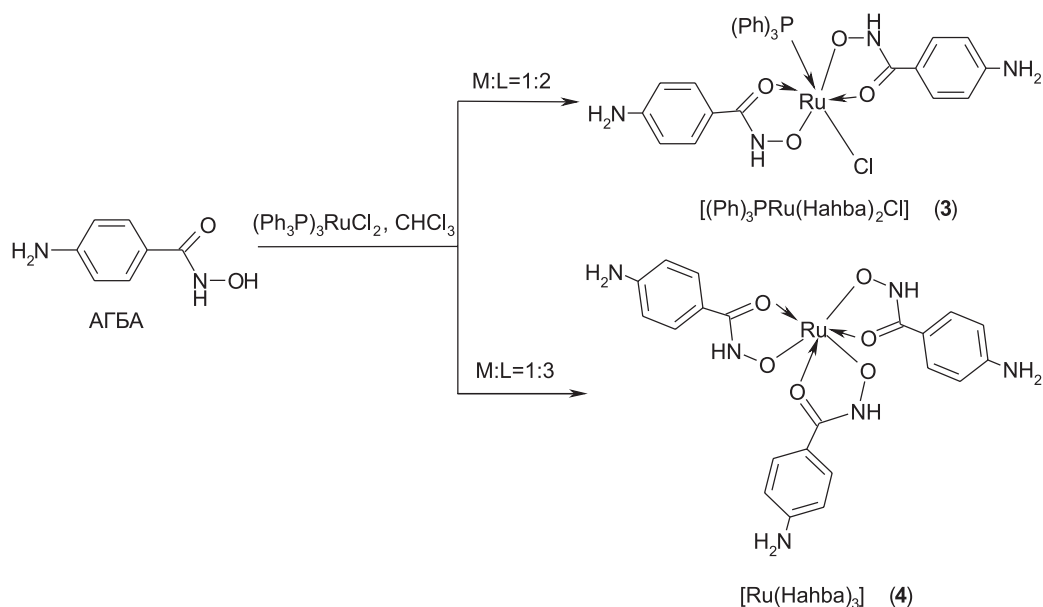


Схема 3

воджується депротонуванням АГБА з утворенням комплексу **4**, в якому іон рутенію також знаходиться в тривалентному стані, а молекули гідроксамової кислоти повністю витісняють трифенілфосфін з координаційного оточення металу.

Комплексоутворення трихлориду родію з АГБА в кислому середовищі при співвідношенні компонентів  $M:L=1:2$  приводить (аналогічно до **3** та **4**) до гідроксаматного комплексу **5** з  $O,O'$ -координацією двох молекул АГБА в монодепротонованій формі (схема 4). Вакантні координаційні місця в оточенні металу займають хлорид-аніон та молекула води. При  $M:L = 1:3$  в середовищі спиртового розчину  $\text{KOH}$  (подібно до комплексу **2**) виділено гідроксаматний комплекс **6** з бідепротонованою формою трьох координуваних молекул АГБА.

Таким чином, АГБА взаємодіє з іонами  $\text{Ru(III)}$ ,  $\text{Rh(III)}$  і  $\text{Pd(II)}$  переважно за типом  $O,O'$ -координації з депротонуванням оксимної групи, що залежить від  $\text{pH}$  середовища. В кислому та слабкокислому середовищі АГБА утворює гідроксаматні комплекси з координацією гідроксамової кислоти в нейтральній (комплекс **1**) або монодепротонованій формі (комплекси **3**, **4**, **5**). В середовищі  $\text{KOH}$  та при  $\text{pH}>6$  АГБА взаємодіє як діаніон, що приводить до гідроксаматних комплексів **2**, **6** аніонного типу. В залежності від природи металу центральний іон формує координаційний вузол у формі плоского квадрата [ $\text{Pd(II)}$ ] або октаедра [ $\text{Ru(III)}$ ,  $\text{Rh(III)}$ ].

Електронний спектр поглинання АГБА включає одну широку смугу з максимумом при  $35700 \text{ cm}^{-1}$ .

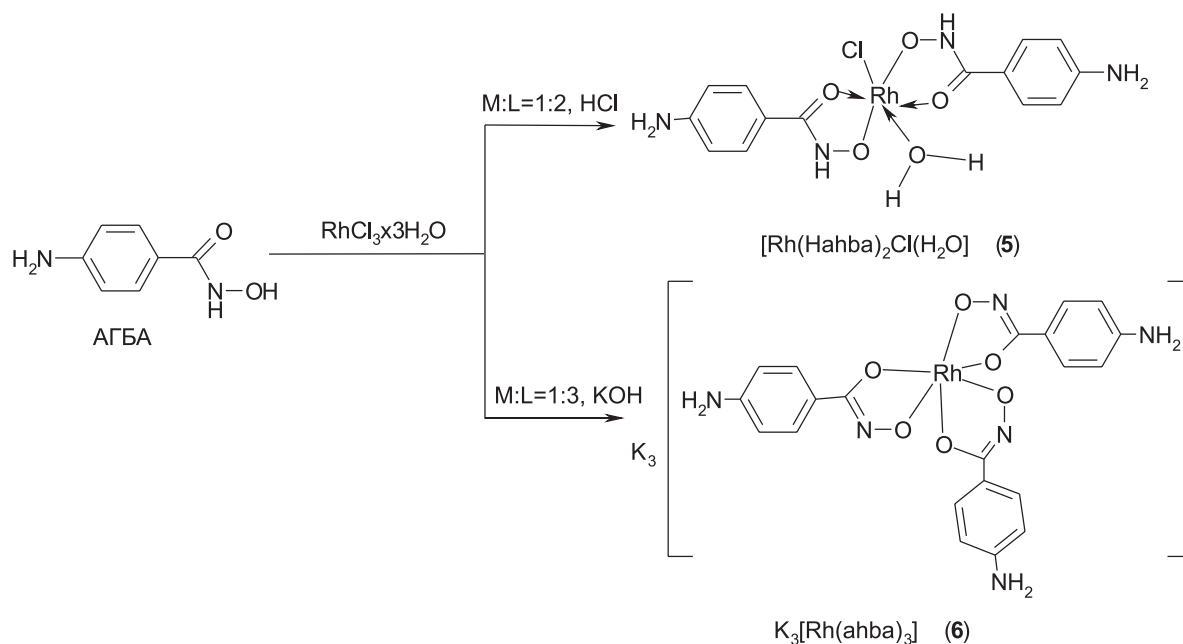


Схема 4

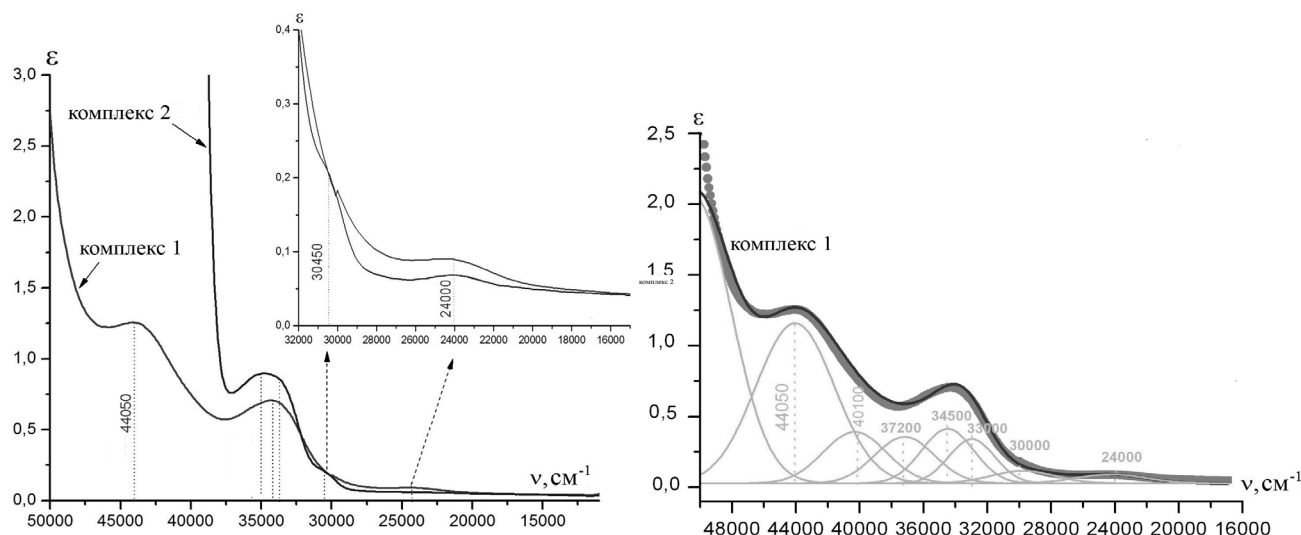


Рис. Електронні спектри поглинання комплексів **1**, **2** з ППЗЛМ та d-d переходи (справа показано розклад ЕСП **1** на Гаусові компоненти).

Однак розкладення її на Гаусові компоненти показує наявність чотирьох складових, обумовлених внутрішньомолекулярними електронними переходами  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  анілінового фрагмента ( $46200\text{--}35700\text{ cm}^{-1}$ ) та  $n \rightarrow \pi^*$  переходами (C=O) групи ( $33600\text{ cm}^{-1}$ ) [15]. В комплексі **1** смуги поглинання даних електронних переходів зміщені в довгохвильову область спектра на  $\Delta\nu = 2150, 1670, 1200, 600\text{ cm}^{-1}$ . Крім того, в спектрі присутні смуги поглинання, зумовлені переходами з переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) при  $30000\text{ cm}^{-1}$ , та d-d переходами при  $24000\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про формування викривленого гетероатомного плоскоквадратного координаційного вузла [16]. В комплексі **2** смуга поглинання анілінового фрагмента зазнає довгохвильового зміщення на  $\Delta\nu = 1100\text{ cm}^{-1}$ . Оскільки в комплексі **2** молекули АГБА координовані до іона металу атомами кисню, то ППЗЛМ проявляються при вищих (порівняно з **1**) значеннях частот, а саме при  $30450\text{ cm}^{-1}$ . Як і в комплексі **1**, d-d переходи проявляються при  $24000\text{ cm}^{-1}$  (рис.).

На відміну від комплексів **1**, **2**, в ЕСП гідроксаматного комплексу **3** смуги поглинання електронних переходів  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  анілінового фрагмента зміщені у високочастотну область на  $\Delta\nu = 150\text{ cm}^{-1}$ , що ймовірно пов'язано з координацією до іона рутенію молекули трифенілфосфіну. В ЕСП комплексу **4** смуги поглинання  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  переходів в аніліновому ядрі та (C=O) групі зміщені у низькочастотну область на  $420$  та  $600\text{ cm}^{-1}$  відповідно. ППЗЛМ проявляються при  $30600\text{ cm}^{-1}$ , а d-d переходи – при  $26000, 19200, 16000\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про октаедричну форму координаційного вузла, який містить іон тривалентного рутенію [16]. Розкладання ЕСП комплексу **5** на Гаусові компоненти показав зміщення смуг поглинання  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  переходів в аніліновому фрагменті та (C=O) групі на  $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  в низькочастотну

область. При цьому d-d переходи проявляються при  $23000\text{ cm}^{-1}$ , що вказує на октаедричну форму координаційного вузла.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрі комплексу **1** хімічні зсуви сигналів ОН та НН протонів N-гідроксамідного фрагмента, а також сигналів протонів бензольного ядра співпадають з відповідними сигналами протонів некоординованої молекули АГБА. Разом з тим, сигнал протонів  $\text{NH}_2$  групи зазнає слабкого зсуву на  $0.115\text{ м.ч.}$ , що пов'язано з координацією атома азоту цієї групи до іона металу. На відміну від комплексу **1** в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрі комплексу **2** відсутні сигнали протонів як НН, так і ОН груп N-гідроксамідного фрагмента, що пов'язано з їх депротонуванням при переході АГБА в імідольну таутомерну форму. При цьому всі сигнали протонів зазнають слабкого зсуву ( $\text{C}^{2,6}\text{H}$  д,  $7.65, J=8.1\text{ Гц}$ ,  $2\text{H}$ ,  $\Delta\delta = +0.163\text{ м.ч.}$ ;  $\text{C}^{3,5}\text{H}$  д,  $6.58, J=8.7\text{ Гц}$ ,  $2\text{H}$ ,  $\Delta\delta = +0.042\text{ м.ч.}$ ;  $\text{NH}_2$  ш.с.,  $5.95, 2\text{H}$   $\Delta\delta = +0.324\text{ м.ч.}$ ) відносно некоординованої АГБА внаслідок координації ліганду хелатним способом.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах комплексів **3**, **4** слабкого зсуву зазнають також сигнали протонів  $\text{C}^{2,6}\text{H}$  ( $\Delta\delta = +0.22\text{ м.ч.}$ ) та  $\text{C}^{3,5}\text{H}$  ( $\Delta\delta = +0.17\text{ м.ч.}$ ), а синглет НН групи N-гідроксамідного фрагмента зміщується у сильне поле на  $\Delta\delta = -0.22\text{ м.ч.}$ , що пов'язано з утворенням металоциклу. На відміну від комплексів **1**, **2**, **4** в спектрі комплексу **3** наявний мультиплет в діапазоні  $7.65\text{--}7.59\text{ м.ч.}$ , що відповідає сигналам протонів молекули трифенілфосфіну, яка також координована до центрального іона металу. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр комплексу **5** подібний до спектра сполуки **3**, за винятком відсутнього в ньому мультиплету протонів трифенілфосфіну. Молекули АГБА в комплексі **6** координовані до іона родію у формі діаніону, тому в їх спектрах відсутні сигнали протонів НН і ОН груп N-гідроксамідного фрагмента, а сигнали протонів бензоль-



ного ядра і  $\text{NH}_2$  групи зазнають слабкого зсуву ( $\Delta\delta_{\text{CH}_2,6} = +0.228-0.168$ ;  $\Delta\delta_{\text{CH}_3,5} = +0.172-0.053$ ;  $\Delta\delta_{\text{NH}_2} = +0.32-0.38$  м.ч.) відносно некоординованої АГБА.

У високочастотній області ІЧ-спектра АГБА присутні смуги поглинання коливань внутрішньомолекулярного водневого зв'язку при  $3634 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH})$  аміно- і оксимної груп при  $3352$  та  $3302 \text{ см}^{-1}$ , а також асиметричних і симетричних коливань зв'язків  $\text{C-H}$  ароматичного ядра при  $3084$  та  $2962 \text{ см}^{-1}$ . Область коливань у діапазоні  $1800-200 \text{ см}^{-1}$  містить ряд смуг поглинання, серед яких характерними є деформаційні коливання  $\delta(\text{NH})_{\text{NH}_2}$  ( $1644 \text{ см}^{-1}$ ) та валентні коливання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) і  $\nu(\text{N}-\text{O})$  оксимної групи при  $1092 \text{ см}^{-1}$  [15]. В залежності від способу координації АГБА в ІЧ-спектрах всіх комплексів відбувається відповідне зміщення даних смуг поглинання. Смуги поглинання (СП) у високочастотній області ІЧ-спектрів комплексів **1** та **2** також суттєво відрізняються. Наявність у спектрі комплексу **1** чітко виражених СП при  $3365$ ,  $3300$ ,  $3200 \text{ см}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням  $\nu(\text{OH})_{\text{NH-OH}}$ ,  $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$ ,  $\nu(\text{NH})_{\text{NH-OH}}$  вказує на координацію ліганду в нейтральній формі. Порівняно з вихідним АГБА, СП даного комплексу зміщені в низькочастотну область на  $\Delta\nu = -(65, 52, 102) \text{ см}^{-1}$ . В ІЧ-спектрі комплексу **2** СП  $\nu(\text{OH})_{\text{NH-OH}}$  та  $\nu(\text{NH})_{\text{NH-OH}}$  відсутні, що вказує на їх депротонування в процесі комплексоутворення, а СП  $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$  зазнає низькочастотного зміщення на  $\Delta\nu = -52 \text{ см}^{-1}$ . Відмінними є також положення СП в діапазоні частот  $1800-200 \text{ см}^{-1}$ . В комплексі **1** СП  $\nu(\text{C}=\text{O})$  зазнає високочастотного зсуву, в той час як у комплексі **2** вона не проявляється. Натомість ІЧ-спектр комплексу **2** характеризується чітко вираженою СП при  $1220 \text{ см}^{-1}$ , яка, вірогідно, відповідає коливанням одинарного зв'язку  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . У низькочастотній області спектра комплексу **1** присутня інтенсивна СП коливань зв'язку ( $\text{Pd}-\text{Cl}$ ) при  $305 \text{ см}^{-1}$ .

Високочастотна область ІЧ-спектрів комплексів **3**, **4** містить СП внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (в.в.з) при  $3625/3630 \text{ см}^{-1}$ , валентних коливань  $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$  ( $3320 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu(\text{NH})_{\text{NH-OH}}$  ( $3223/3225 \text{ см}^{-1}$ ) та асиметричних і симетричних коливань ( $\text{C}-\text{H}$ ) ароматичного ядра при  $3065/3069$ ,  $2943/2940 \text{ см}^{-1}$  [15]. При цьому СП  $\nu(\text{NH})$  аміно- та оксимної груп зазнають низькочастотного зсуву на  $\Delta\nu = -32$  та  $-79/77 \text{ см}^{-1}$ , що пов'язано з хелатним способом координації АГБА до центрального іона металу. Високочастотна область спектрів даних комплексів не містить СП валентних коливань  $\nu(\text{OH})$  оксимної групи, що обумовлено її депротонуванням при комплексоутворенні. Характеристичні смуги поглинання деформаційних коливань  $\delta(\text{NH})_{\text{NH}_2}$  зазнають високочастотного зміщення на  $\Delta\nu = +11-8 \text{ см}^{-1}$ , а валентних коливань

$\nu(\text{C}=\text{O})$  – незначного низькочастотного на  $5 \text{ см}^{-1}$ . Крім того, СП валентних коливань  $\nu(\text{N}-\text{O})$  оксимної групи зазнає значного низькочастотного зсуву на  $\Delta\nu = -48/44 \text{ см}^{-1}$ , що пов'язано з її участю у формуванні металоциклу. Особливістю ІЧ-спектрів комплексів **3** і **4** є присутність валентних коливань зв'язку  $\text{Ru}-\text{Cl}$  при  $316 \text{ см}^{-1}$ , а також у комплексі **3** інтенсивної широкої смуги поглинання коливань ароматичного кільця трифенілфосфіну ( $1560-1558 \text{ см}^{-1}$ ). У спектрах сполук **5** та **6**, подібно до комплексу **3**, СП валентних коливань  $\nu(\text{N}-\text{O})$  оксимної групи зазнають низькочастотного зсуву на  $\Delta\nu = -31/24 \text{ см}^{-1}$ , а в спектрі комплексу **5** присутня смуга  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$  при  $319 \text{ см}^{-1}$ . На відміну від комплексів **3-5** високочастотна область спектра комплексу **6**, так само як і **2**, не містить смуг поглинання валентних коливань  $\nu(\text{OH})$  та  $\nu(\text{NH})$  оксимної групи, що пов'язано з їх депротонуванням при переході АГБА в імідолічну таутомерну форму внаслідок комплексоутворення.

### Експериментальна частина

ЯМР  $^1\text{H}$  спектри записані на спектрометрі Varian VXR-300 МГц в  $\text{DMSO}-d_6$  із стандартом ТМС. ІЧ-спектри отримані на приладі Spеcоrс M80 в діапазоні частот  $4000-200 \text{ см}^{-1}$  в таблетках KBr. Електронні спектри поглинання (ЕСП) зареєстровані на спектрофотометрі Spеcоrс M40 в діапазоні частот ( $50000-11000 \text{ см}^{-1}$ ).

АГБА отримували згідно з методом [17].

**Комплекс  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{ahba})_2\text{Cl}_2]$  (**1**).** До розчину  $8,9 \text{ мг}$  ( $0,05 \text{ ммоль}$ )  $\text{PdCl}_2$  в  $4 \text{ мл}$   $2\text{н HCl}$  і  $10 \text{ мл}$  етанолу при перемішуванні поступово додавали розчин  $15,2 \text{ мг}$  ( $0,1 \text{ ммоль}$ ) АГБА в  $15 \text{ мл}$  етанолу. Реакційну суміш витримували при  $35-40^\circ\text{C}$  протягом  $1,5$  год і залишали при кімнатній температурі на  $3$  доби. Кристалічний осад янтарного кольору відфільтровували, промивали етанолом і сушили при кімнатній температурі. Вихід –  $69\%$ . Т. розкл.  $> 170^\circ\text{C}$ . Знайдено, %: С  $34,77$ , Н  $3,39$ , Cl  $14,52$ , N  $11,47$ , Pd  $21,97$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ . Вирахувано, %: С  $34,91$ , Н  $3,35$ , Cl  $14,72$ , N  $11,63$ , Pd  $22,10$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.:  $5,74$  ш.с ( $2\text{H}, \text{NH}_2$ ),  $6,55$  д ( $2\text{H}, \text{C}^3,5\text{H}$ ,  $J = 8,3$  Гц),  $7,49$  д ( $2\text{H}, \text{C}^2,6\text{H}$ ,  $J = 8,3$  Гц),  $8,62$  ш.с ( $1\text{H}, \text{NH}$ ),  $10,76$  с ( $\text{OH}$ ). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ :  $3620$  в.в.з,  $3365$   $\nu(\text{OH})_{\text{NH-OH}}$ ,  $3300$   $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$ ,  $3200$   $\nu(\text{NH})_{\text{NH-OH}}$ ,  $3096$   $\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{Ph}}$ ,  $2970$   $\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{Ph}}$ ,  $1694$   $\delta(\text{NH})_{\text{NH}_2}$ ,  $1655$   $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $1605-1475$   $\nu(\text{Ph})$ ,  $1430$   $\delta(\text{CH})_{\text{plane}}$ ,  $1313$ ,  $1290$   $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{NH}_2\text{Ph}}$ ,  $1178$   $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{CONHOH}}$ ,  $1110$   $\nu_{\text{as}}(\text{Ph})$ ,  $1085$   $\nu(\text{N}-\text{O})$ ,  $1017$   $\nu_{\text{s}}(\text{Ph})$ ,  $945$ ,  $897$   $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$ ,  $852$  позаплощинні  $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$ ,  $756-620$   $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$ ,  $543$   $\delta(\text{N}-\text{O})_{\text{NHOH}}$ ,  $467$ ,  $385$   $\delta(\text{C}-\text{C})$ ,  $305$   $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ . Гаусові компоненти ЕСП,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ :  $44050$ ,  $40100$ ,  $37200$ ,  $34500$ ,  $33000$ ,  $30000$ ,  $24000$ .

**Комплекс  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{ahba})_2]$  (**2**).** До розчину  $15,2 \text{ мг}$  ( $0,1 \text{ ммоль}$ ) АГБА в  $7 \text{ мл}$  етанолу послідовно додавали при перемішуванні розчин  $16,3 \text{ мг}$  ( $0,05 \text{ ммоль}$ )  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  в  $5 \text{ мл}$  води,  $0,5 \text{ мл}$   $0,1\text{M KCl}$  і  $0,05 \text{ мл}$   $0,1\text{M}$

КОН. Реакційну суміш витримували при 35°C впродовж 2 год. Утворений через 3 год аморфний осад темно-жовтого кольору відфільтровували, промивали етанолом і сушили при кімнатній температурі. Вихід – 47%. Т. розкл. > 175°C. Знайдено, %: С 34.55, Н 2.68, К 15.97, N 11.49, Pd 21.78.  $C_{14}H_{12}K_2N_4O_4Pd$ . Вирахувано, %: С 34.68, Н 2.49, К 16.13, N 11.55, Pd 21.95. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 5.95 ш.с (2H,  $NH_2$ ), 6.58 д (2H,  $C^{3,5}H$ , J = 8.4 Гц), 7.65 д (2H,  $C^{2,6}H$ , J = 8.4 Гц). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3600 в.в.з, 3300  $\nu(NH)_{NH_2}$ , 3045  $\nu_{as}(CH)_{Ph}$ , 2920  $\nu_s(CH)_{Ph}$ , 1635  $\delta(NH)_{NH_2}$ , 1500-1527  $\nu(Ph)$ , 1380  $\delta(CH)_{plane}$ , 1310  $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$ , 1220  $\nu(C-O)$ , 1148  $\nu_{as}(Ph)$ , 1120  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1035  $\nu(N-O)$ , 1017  $\nu_s(Ph)$ , 895  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 845 позаплощинні  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 748-630  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 558  $\delta(N-O)_{NHOH}$ , 503, 400, 395  $\delta(C-C)$ . Гаусові компоненти ЕСП,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 37200, 35000, 33700, 30450, 24000.

**Комплекс  $[(Ph_3)PRu(Hahba)_2Cl]$  (3).** До розчину 7,7 мг (0,05 ммоль) АГБА в 5 мл етанолу при 45°C і постійному перемішуванні протягом 3 год додавали розчин 24 мг (0,025 ммоль)  $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$  в 5 мл хлороформу. При цьому спостерігається зміна кольору розчину від зеленого до синього та фіолетового, що свідчить про перебіг окисно-відновної реакції. Через 3 доби утворений дрібнокристалічний осад темно-фіолетового кольору відфільтровували, промивали етанолом та сушили при кімнатній температурі. Вихід – 72%. Т. розкл. > 185°C. Знайдено, %: С 54.77, Н 4.33, Cl 5.00, N 8.10, Ru 14.29.  $C_{32}H_{29}ClN_4O_4PRu$ . Вирахувано, %: С 54.82, Н 4.17, Cl 5.06, N 7.99, Ru 14.42. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 5.84 ш.с (2H,  $NH_2$ ), 6.71 д (2H,  $C^{3,5}H$ , J = 8.4 Гц), 7.59-7.65 м (5H,  $Ph_3P$ ), 7.70 д (2H,  $C^{2,6}H$ , J = 8.4 Гц). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3625 в.в.з, 3320  $\nu(NH)_{NH_2}$ , 3223  $\nu(NH)_{NH-OH}$ , 3065  $\nu_{as}(CH)_{Ph}$ , 2943  $\nu_s(CH)_{Ph}$ , 1655  $\delta(NH)_{NH_2}$ , 1595  $\nu(C=O)$ , 1560-1558  $\nu(Ph)_{pph_3}$ , 1500-1413  $\nu(Ph)$  та  $\delta(CH)_{plane}$ , 1342, 1281  $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$ , 1195  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1135  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1044  $\nu(N-O)$ , 1037  $\nu_s(Ph)$ , 867  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 800 позаплощинні  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 733  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 545  $\delta(N-O)_{NHOH}$ , 400, 370  $\delta(C-C)$ , 316  $\nu(Ru-Cl)$ . Гаусові компоненти ЕСП,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 35850, 33600, 30600, 26000, 19200, 16000.

**Комплекс  $[Ru(Hahba)_3]$  (4).** До розчину 47,9 мг (0,05 ммоль)  $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$  в 5 мл хлороформу і 15 мл етанолу додавали при перемішуванні при 30-40°C і рН=4-5 22,8 мг (0,15 ммоль) АГБА. Реакційну суміш перемішували при цій температурі протягом 1 год і ще 2 год при 60°C. Спостерігали зміну кольору розчину від зеленого до синього та фіолетового. Реакційну суміш упарювали до третини вихідного об'єму і залишали в захищеному від світла місці для кристалізації. Через 2-3 доби утворювався чорний дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали етанолом та сушили при кімнатній температурі. Вихід – 63%. Т. розкл. > 190°C. Знайдено, %: С 45.35, Н 4.01, N 15.00, Ru 18.01.  $C_{21}H_{21}N_6O_6Ru$ . Вирахувано, %: С 45.49,

Н 3.82, N 15.16, Ru 18.23. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 5.75 ш.с (2H,  $NH_2$ ), 6.78 д (2H,  $C^{3,5}H$ , J = 8.4 Гц), 7.81 д (2H,  $C^{2,6}H$ , J = 8.4 Гц), 8.52 ш.с (1H, NH). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3630 в.в.з, 3225  $\nu(NH)_{NH-OH}$  та  $\nu(NH)_{NH_2}$ , 3069  $\nu_{as}(CH)_{Ph}$ , 2940  $\nu_s(CH)_{Ph}$ , 1652  $\delta(NH)_{NH_2}$ , 1585  $\nu(C=O)$ , 1484-1404  $\nu(Ph)$  та  $\delta(CH)_{plane}$ , 1279  $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$ , 1194  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1124  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1048  $\nu(N-O)$ , 1033  $\nu_s(Ph)$ , 867  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 798 позаплощинні  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 723  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 545  $\delta(N-O)_{NHOH}$ , 400, 370  $\delta(C-C)$ . Гаусові компоненти ЕСП,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 35280, 33000, 30600, 26000, 19200, 16000.

**Комплекс  $[Rh(Hahba)_2Cl(H_2O)]$  (5).** До розчину 26,3 мг (0,1 ммоль)  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  в 1 мл 2N HCl та 4 мл етанолу додавали при перемішуванні 30,4 мг (0,2 ммоль) АГБА. Реакційну суміш нагрівали при 40°C протягом 1 год, а потім ще 1 год при 60°C. Розчин оранжевого кольору залишали в захищеному від світла місці. Через 4-5 діб утворився дрібнокристалічний коричнево-червоний осад, який відфільтровували, промивали етанолом та сушили при кімнатній температурі. Вихід – 68%. Т. розкл. > 178°C. Знайдено, %: С 36.45, Н 3.44, Cl 7.60, N 12.00, Rh 22.29.  $C_{14}H_{16}ClN_4O_5Rh$ . Вирахувано, %: С 36.66, Н 3.52, Cl 7.73, N 12.22, Rh 22.44. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 5.88 ш.с (2H,  $NH_2$ ), 6.75 д (2H,  $C^{3,5}H$ , J = 8.4 Гц), 7.82 д (2H,  $C^{2,6}H$ , J = 8.4 Гц), 8.47 ш.с (1H, NH). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3625 в.в.з, 3460  $\nu(OH)_{H_2O}$ , 3255  $\nu(NH)_{NH_2}$ , 3225  $\nu(NH)_{NH-OH}$ , 3072  $\nu_{as}(CH)_{Ph}$ , 2945  $\nu_s(CH)_{Ph}$ , 1655  $\delta(NH)_{NH_2}$ , 1605  $\nu(C=O)$ , 1530, 1485  $\nu(Ph)$ , 1425  $\delta(CH)_{plane}$ , 1300  $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$ , 1215  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1130  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1061  $\nu(N-O)$ , 1030, 1015  $\nu_s(Ph)$ , 893  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 847 позаплощинні  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 748  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 681, 545  $\delta(N-O)_{NHOH}$ , 495, 412, 390  $\delta(C-C)$ , 319  $\nu(Rh-Cl)$ . Гаусові компоненти ЕСП,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 45120, 40300, 37250, 34800, 33000, 26900, 23000.

**Комплекс  $K_3[Rh(ahba)_3]$  (6).** До нагрітого до 35-40°C розчину 26,3 мг (0,1 ммоль)  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  в 5 мл води при перемішуванні додавали розчин 45,6 мг (0,3 ммоль) АГБА в 5 мл етанолу та 0,3 мл 0,1 M КОН. Реакційну суміш перемішували протягом 1 год при 40°C, після чого залишали в захищеному від світла місці. Через 3-4 доби жовтий аморфний осад відфільтровували, промивали етанолом та сушили при кімнатній температурі. Вихід – 47%. Т. розкл. > 168°C. Знайдено, %: С 37.45, Н 2.82, К 17.53, N 12.39, Rh 15.29.  $C_{21}H_{18}K_3N_6O_6Rh$ . Вирахувано, %: С 37.61, Н 2.71, К 17.49, N 12.53, Rh 15.35. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 5.95 ш.с (2H,  $NH_2$ ), 6.71 д (2H,  $C^{3,5}H$ , J = 8.4 Гц), 7.71 д (2H,  $C^{2,6}H$ , J = 8.4 Гц). ІЧ-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3635 в.в.з, 3300  $\nu(NH)_{NH_2}$ , 3065  $\nu_{as}(CH)_{Ph}$ , 2935  $\nu_s(CH)_{Ph}$ , 1655  $\delta(NH)_{NH_2}$ , 1500-1404  $\nu(Ph)$  та  $\delta(CH)_{plane}$ , 1275  $\nu(C-N)_{NH_2Ph}$ , 1188  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1129  $\nu(C-N)_{CONHOH}$ , 1068  $\nu(N-O)$ , 1030  $\nu_s(Ph)$ , 890  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 835 позаплощинні  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 740  $\delta(C-H)_{Ph}$ , 545  $\delta(N-O)_{NHOH}$ , 495, 400, 390  $\delta(C-C)$ . Гаусові компоненти ЕСП,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 45120, 40300, 37300, 34600, 33000, 30000, 26000, 23000.

## Висновки

1. Встановлено, що в реакції комплексоутворення 4-аміно-N-гідроксibenзаміду (АГБА) з іонами платинових металів в залежності від рН середовища ліганд входить до складу комплексів у вигляді нейтральної (не депротонованої), монодепротонованої або бідепротонованої форм.

2. Розроблені методи синтезу комплексних сполук АГБА з іонами Ru(III), Rh(III) та Pd(II), склад і будова яких доведені методами елементного аналізу, ЯМР <sup>1</sup>H, ІЧ- і ЕСП-спектроскопії.

3. Показано, що в залежності від природи металу центральний іон формує координаційний вузол у формі плоского квадрата [комплекси Pd(II)] або октаедра [комплекси Ru(III) і Rh(III)].

## Література

1. Yang X., Yao C. *Platinum Metals Review*, 2013, Vol. 57, No.1, pp.2-16.
2. Leung S.-K., Kwok K. Y., Zhang K. Y., Lo K. K.-W. *Inorganic Chemistry*, 2010, Vol. 49, No.11, pp.4984-4995.
3. Paul P., Bhattacharya S. *The Journal of Chemical Sciences*, 2012, Vol. 124, No.6, pp.1165-1173.
4. Jansen E., Jongbloed L. S., Tromp D. S., Lutz M., de Bruin B., Cornelis J., Elsevier C. J. *Chem. Sus. Chem.*, 2013, Vol. 6, No.9, pp.1737-1744.
5. Noffke A. L., Habtemariam A., Pizarro A. M., Sadler P. J. *Chemical Communications*, 2012, Vol. 48, No.43, pp.5219-5246.
6. Shen Y. F., Xue W. Y. *Separation and Purification Technology*, 2007, Vol. 56, No.3, pp.278-283.
7. Leung C.-H., Zhong H.-J., Chan D. S.-H., Ma D.-L. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, Vol. 257, No.11-12, pp.1764-1776.
8. Karki S. S., Thota S., Darj S. Y., Balzarini J., de Clercq E. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2007, Vol. 15, No.21, pp.6632-6641.
9. Che C.-M., Siu F.-M. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2010, Vol. 14, No.2, pp.255-261.
10. Codd R. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, Vol. 252, No.12-14, pp.1387-1408.
11. Gez S., Luxenhofer R., Levina A., Codd R., Lay P. A. *Inorganic Chemistry*, 2005, Vol. 44, No.8, pp.2934-2943.
12. Chen Y., Gao Q., Liu Y., Cao Y., Gao D., Liu J. et al. *Advances Royal Society of Chemistry*, 2014, Vol. 4, No.1, pp.147-153.
13. Wegkamp A., van Oorschot W., de Vos W. M., Smid E. J. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, Vol. 73, No.8, pp.2673-2681.
14. Walsh C. T., Haynes S. W., Ames B. D. *Natural Product Reports*, 2012, Vol. 29, No.1, pp.37-59.
15. Kazitsina L. A. Kupletskaya N. B. *Primenenie UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy himii (Application of the UV, IR and NMR Spectroscopy in Organic Chemistry)*, 1971, pp.61-95.
16. Liver E. *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedinenii (Electron spectroscopy of inorganic compounds)*, 1987, Pt. 1, 494 p.
17. Gaynor D., Starikova Z. A., Haase W., Nolan K. B. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001, No.10, pp. 1578-1581.

Надійшла до редакції 22.07.2014 р.