

С.Ф. Абдурахмонов, докторант, Б.Ш. Ганиев, преп.,  
Б.Б. Умаров, д-р хим. наук, проф.,  
(Бухарский государственный университет)

## КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С НОВЫМИ N, O, S СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Известно, что *бис*-ароилгилразоны (1,2) и *бис*-тиосемикарбазоны (3,4)  $\alpha$ -дикетонов образуют с двухвалентными 3d-металлами внутрикомплексные соединения с координационными окружениями металлов  $N_2O_2$  и  $N_2S_2$  соответственно. Работы по синтезу и изучению комплексов с производными  $\alpha$ -дикетонов, содержащих ацилгидразонный и тиосемикарбазонный фрагменты, в литературе практически отсутствуют. Настоящее исследование выполнено с целью синтеза и выяснения строения новых комплексов никеля(II) и меди(II) с двумя представителями таких лигандов: продуктами конденсации тиосемикарбазона диацетила с дигидразидами шавелевой ( $H_4L_1$ ) кислот.

Лиганды ( $H_4L_1$ ) и ( $H_4L_2$ ) получали по общепринятой методике. К раствору 8,6 г (0,1 моля) диацетила в 50 мл метанола прибавляли суспензию 9,12 г (0,1 моля) тиосемикарбазида в 25 мл метанола. Смесь нагревали в течение часа на установке с обратным холодильником, затем добавляли 5,9 г (0,05 моля) дигидразида и продолжали нагревание до образования желтовато-оранжевого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе (таблица).

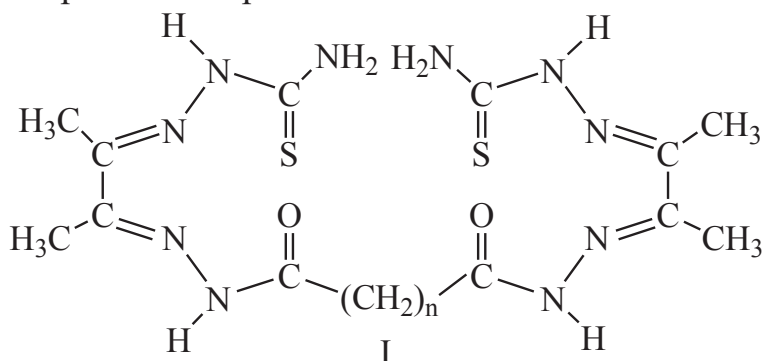
Комплексы меди(II) и никеля(II) с  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$  составов  $Cu_2L_1$ ,  $Cu_2L_2$ ,  $Ni_2L_1$  и  $Ni_2L_2$  ( $L_1$  и  $L_2$  – четырежды депротонированные  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$ ) синтезировали также по общепринятой методике. К суспензии 0,01 моля лиганда и 50 мл метанола добавляли 0,02 моля ацетата металла и смесь кипятили до образования гомогенного раствора. Выпавший осадок отделяли, промывали водой, спиртом и эфиром, сушили на воздухе (см. таблицу).

Таблица - Результаты элементного анализа полученных соединений

Соединение	Т. пл., °С	Найдено, %					Брутто- формула	Вычислено, %				
		С	Н	N	S	М		С	Н	N	S	М
$H_4L^1$	242	36,2	4,8	34,2	15,4	-	$C_{12}H_{20}O_2S_2N_{10}$	36,1	5,0	35,1	16,0	-
$Ni_2L^1$	346	28,6	3,4	27,5	13,6	22,9	$Ni_2C_{12}H_{16}O_2S_2N_{10}$	28,0	3,1	27,3	12,4	22,8
$Cu_2L^1$	280	28,0	2,9	26,2	12,6	23,8	$Cu_2C_{12}H_{16}O_2S_2N_{10}$	27,5	3,0	26,7	12,2	24,7
$H_4L^2$	234	37,4	5,1	33,5	14,9	-	$C_{13}H_{22}O_2S_2N_{10}$	37,7	5,3	33,8	13,4	-
$Ni_2L^2$	336	29,1	3,9	25,9	12,8	21,4	$Ni_2C_{13}H_{18}O_2S_2N_{10}$	29,6	3,4	26,5	12,1	22,2
$Cu_2L^2$	287	28,5	3,9	25,5	13,0	23,1	$Cu_2C_{13}H_{18}O_2S_2N_{10}$	29,6	3,3	26,6	11,9	23,6

В ИК-спектрах  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$  отмечаются характерные, полосы и поглощения около 3150, 3250 и 3420  $cm^{-1}$ , характерные для симметричных и антисимметричных валентных колебаний NH- и  $NH_2$ - групп. Интенсивная полоса поглощения при 1690  $cm^{-1}$  обусловлена  $\nu(C=O)$ .

В спектре ПМР раствора  $H_4L_1$  в  $d_6$ -ДМСО группа сигналов при  $\delta=1,87$ ; 1,92; 2,03 и 2,13 м. д. может быть отнесена к резонансу син и анти- расположенных относительно  $C=N$ - связи метильных протонов. Несколько сигналов с  $\delta=7,78$ ; 8,30; 8,36; 9,60 и 9,65 м. д. наблюдается в области слабых полей. Первые три сигнала соответствуют NH- и  $NH_2$ -протонам тиосемикарбазонного фрагмента, последние два -NH- протонам при  $C=O$  связях. По данным ИК и ПМР спектроскопии,  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$  можно приписать строение I:



где  $n=0$  ( $H_4L^1$ ), 1 ( $H_4L^2$ )

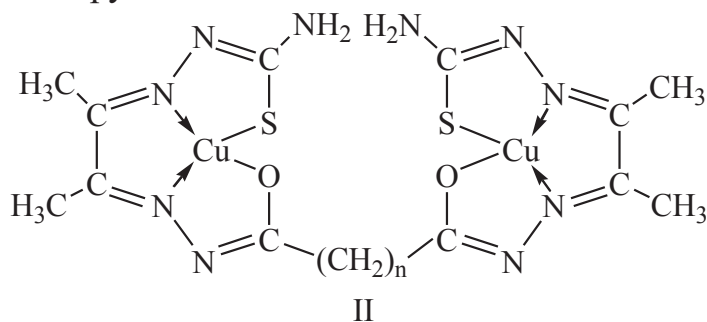
Состав комплексов никеля(II) и меди(II) указывает на то, что они образуются в результате замещения на металл O-H и S-H протонов промежуточной таутомерной формы, обусловленной миграцией N-H протонов  $\Phi$  к атомам кислорода и серы  $C=O$  и  $C=S$  групп. В ИК спектрах три полосы поглощения в области 3150-3420  $cm^{-1}$  можно отнести к  $\nu_s$  и  $\nu_{ass}$   $NH_2$ - групп.

Спектры ЭПР растворов комплексов меди(II) в смеси хлороформа с толуолом практически идентичны друг другу и состоят из четырех линий сверхтонкой структуры (СТС) с  $g=2,071 \pm 0,003$  и  $\alpha_{Cu}=84 \pm 1$  (рис).



Рисунок - Спектр ЭПР раствора  $Cu_2Li_2$  в смеси хлороформа и толуола при 293 К

Третья и четвертая высокопольные компоненты СТС испытывают дополнительные СТС (ДСТС) из пяти компонентов с  $\alpha_N=15,7\pm 0,3$  э. Соотношение интенсивностей ДСТС близко к 1 : 2 : 3 : 2 : 1, что указывает на наличие двух эквивалентных атомов азота. g- Факторы,  $\alpha_{Cu}$  и  $\alpha_N$  имеют промежуточные значения между таковыми для комплексов меди(II) с *цис*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и *цис*-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> окружением (5). Эти данные позволяют сделать вывод, что комплексы меди(II) имеют строение II с N<sub>2</sub>, O, S координационным окружением каждого атома меди:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила (II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* Абдурахмонов С.Ф., Ганиев Б.Ш., Худоярова Э.А., Холикова Г.К., Умаров Б.Б. 2019. № 12(66). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8382>
2. Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Аvezов, К. Г., Севинчов, Н. Г., Абдурахмонов, С. Ф., & Парпиев, Н. А. (2015). Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов. *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты*, (18), 151-172.
3. Абдурахмонов, Сайфиддин Файзуллаевич, Эътибор Ахатовна Худоярова, Бако Бафоевич Умаров. "Гетеробиядерные комплексы меди (II) и никеля (II) на основе бис-5-оксипиразолинов." *Universum: химия и биология* 10 (64) (2019).
4. Худоярова Э. А., Абдурахмонов С. Ф. Двух ядерные комплексы Ni (II) с продуктом конденсации бензоилацетона и дигидразида субериновой кислоты // *Ученый XXI века.* – 2016. – №. 2-1.
5. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия / Тезисы докладов XVI Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений".-Туапсе.- 16-21 сентября 2019.-С. 45-46.