

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) *para*- МЕТИЛБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА

Производные ароилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа кетоальдегидов представляют большой интерес как источник потенциально прототропных кольчато-цепочечных равновесных формах [1-3, 6]. Это обусловило выбор ароилгидразонов в качестве нуклеофилов в ранее публикуемой работе [4]. Нами было синтезировано несколько комплексы никеля (II) и цинка (II) с производными бензоилуксусного альдегида [4], в данной работе рассмотрим анализа рентгеноструктурного и рентгенофазового один из них – комплекса никеля (II) *para*-метилбензоилгидразона бензоилуксусного альдегида. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры $NiL \cdot Py$ приведены в табл. 1.

Дважды депротонированный остаток лиганда H_2L координирован атомом $Ni(II)$ через два атома кислорода и атом азота гидразонной части молекулы. Четвертое место в координационном квадрате занимает донорная молекула Py (рис. 1а,б).

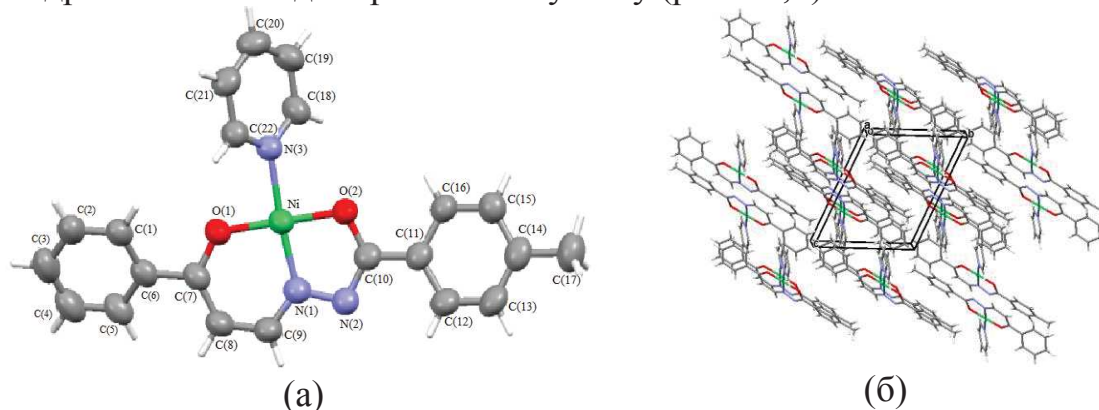


Рис. 1. Кристаллическая структура комплексного соединения $NiL \cdot Py$ (а) и молекулярная упаковка ячейки (б).

Длины связей $Ni-O(1)$ 1.826(2), $Ni-O(2)$ 1.835(2), $Ni-N(1)$ 1.823(3), $Ni-N(3)$ 1.926(3) Å в кристалле комплекса близки к найденным в координационных полиэдрах в изоструктурных кристаллах $Ni(II)$ с бензоилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [8-10] и метилового эфира 5,5-

диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [5,7]. Большая разница между валентными углами O(1)NiN(1) ($95.76(12)^\circ$) и N(1)NiO(2) ($83.76(13)^\circ$) объясняется, на наш взгляд, наличием и размерами сопряженных пяти- и шестичленного металлоциклов вокруг иона-комплексообразователя, что хорошо согласуется с данными в работах [2, 4, 6, 7-10]. Атомы квадрата NiO₂N₂ NiO(1)O(2)N(1)N(3) кристалла лежат в одной плоскости с точностью $\pm 0,02$ Å. Копланарные металлоциклы – пятичленный (NiO(1)N(1)N(2)C(4)) и шестичленный (NiO(2)N(1)C(1)C(2)C(3)) – сопряжены и плоские 0.003–0.0220 Å (табл. 2).

Таблица 1.

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры NiL·Py

Параметр	Значение
<i>M</i>	<u>416.11</u>
Температура, К	293
Сингония	<u>Триклинная</u>
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	<u>9.3151(9)</u>
<i>b</i> , Å	<u>10.5675(11)</u>
<i>c</i> , Å	<u>11.9266(7)</u>
α , град	112.030(7)
β , град	<u>92.227(6)</u>
γ , град	115.341(10)
<i>V</i> , Å ³	<u>955.33(17)</u>
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	1.446
μ , мм ⁻¹	<u>1.649</u>
Размеры кристалла, мм	0.5 x 0.4 x 0.3
Область сканирования по θ , град	4.1–75.9
Область индексов <i>h, k, l</i>	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13,$ $-14 \leq l \leq 8$
Собрано отражений	<u>6440</u>
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	<u>3836 (0.036)</u>
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	<u>2607</u>
Число уточняемых параметров	<u>255</u>
GOOF (<i>F</i> ²)	0.975
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2)$	<u>0.045, 0.106</u>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (<i>e</i> Å ⁻³)	<u>0.33, -0.24</u>

Упаковка структурных единиц в кристалле молекулы NiL·Py показана на рис. 1б. Один из атомов водорода координированной молекулы пиридина участвует в водородных связях: внутримолекулярной (ВМВС) C(18)–H(18)···O(2) 2.937(4) Å и межмолекулярной (ММВС) C(18)–H(18)···N(2) 3.437(4) Å; последняя

приводит к образованию centrosymmetric димера. Молекулы расположены по центрированному мотиву таким образом, что пяти- и шестичленные металлоциклы образуют друг с другом псевдостопки. В молекуле имеется еще одна ВМВС C(18)–H(18)···O(1) (C···O 2.861(3) Å), угол CНО 104.3°, C(22)–H(22) 0.93, H(22)···O(1) 2.48 Å.

Таблица 2. Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре NiL·Py

Атом и его отклонение, Å									
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*	O(1)*	C(8)*	C(9)*
-0.0076	0.0048	0.0026	-0.0070	0.0041	0.0032	0.0092	-0.5083	0.5332	0.5633
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(10)*	C(17)*	N(2)*	O(2)*
0.0037	-0.0018	-0.0034	0.0067	-0.0049	-0.0003	0.0461	0.0322	-0.1201	0.2799
N(3)	C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	C(22)				
0.0032	0.0042	-0.0077	0.0040	0.0032	-0.0070				
Ni(1)	O(1)	O(2)	N(1)	N(3)					
-0.0134	-0.0137	-0.0155	0.0220	0.0206					

*Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.

На основе рентгенофазового анализа комплекса никеля определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности дифракционных линий (рис.2, табл. 3).

Таблица. 3. Рентгенографические параметры комплекса NiL²·Py

№	Положение спектра	Интенсивность	Полная ширина на полувысоте	Асимметричность	№	Положение спектра	Интенсивность	Полная ширина на полувысоте	Асимметричность
1	8.2200	672.4762	0.1026	0.3117	1 2	20.6200	858.0523	0.1860	-1.2296
2	10.0000	6680.3086	0.1028	-0.2339	1 3	21.0600	601.3267	0.1223	0.3023
3	10.8000	10000.0000	0.1087	0.1843	1 4	21.3000	1489.7316	0.1141	0.0667
4	12.3800	5086.9565	0.1019	-0.1261	1 5	24.0000	3848.8865	0.1042	-0.1438
5	14.6800	669.0669	0.1026	0.1134	1 6	24.4600	8530.3789	0.1034	0.2455
6	15.7400	1253.2025	0.1036	-0.3916	1 7	24.8400	763.9905	0.1648	0.1121
7	16.7800	671.3452	0.1087	0.2463	1 8	25.5600	1309.8121	0.1101	-0.4075
8	17.0800	669.3890	0.1180	-0.2829	1 9	28.1800	1111.8477	0.1028	0.0752
9	17.4600	3223.5708	0.1032	-0.2073	2 0	30.6600	1569.2764	0.1410	0.4250
10	18.0800	3396.8069	0.1067	0.3333	2 1	31.1600	1069.2939	0.1066	-0.0605
11	18.5800	2346.0513	0.1035	-0.0967	2 2	33.1000	716.4893	0.1065	0.2063

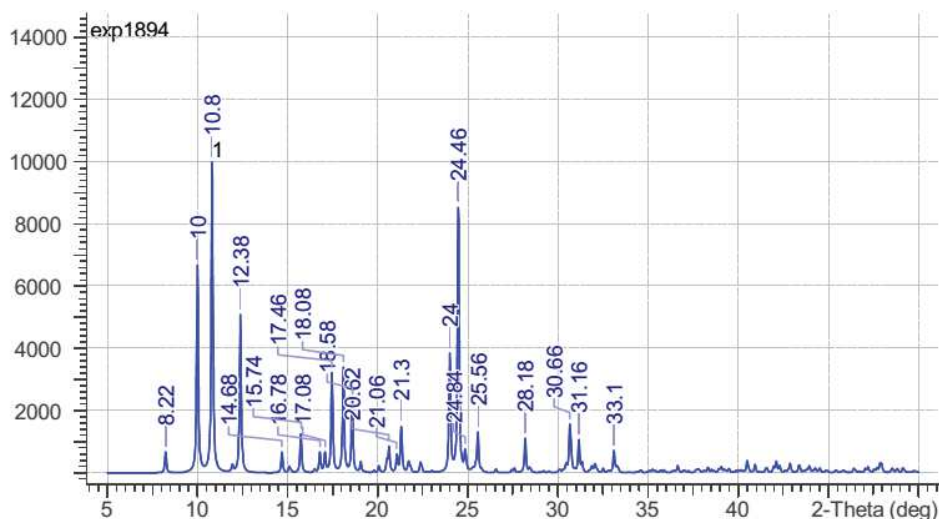


Рис. 2. Дифрактограмма комплекса $NiL^2 \cdot Py$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Алексеев В.В. Взаимодействие эфиров ацилпировиноградных кислот с гидразидами // Химия гетероцикл. соед. 2013. № 3. С. 440-449.
2. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.
3. Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Саидов С.О. и др. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе продукта конденсации метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с бензоилгидразидом // Коорд. химия.- М.: 1992.- Т. 18.- № 9.- С. 980-984.
4. Турсунов М. А., Авезов К. Г., Умаров Б. Б. Комплексы никеля (II) и цинка (II) с производными бензоилуксусного альдегида // Координационная химия. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 399-403.
5. Турсунов М. А., Кодирова З. К., Эргашов М. Я. Комплексы меди (II) с ароилгидразонами метилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты // Universum: химия и биология. – 2019. – №. 11-2. – С. 28-31.
6. Umarov B. B., Tursunov M. A., Minin V. V. Kompleksy s proizvodnymi ketoal'degidov i ketoefirov. – 2016.
7. Турсунов М. А. Комплексы меди (II) с ацил-и ароилгидразонами метилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2017. – №. 8-3. – С. 75-80.

8. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот //Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.

9. Турсунов, М. А., Авезов, К. Г., Умаров, Б. Б., & Парпиев, Н. А. (2017). Спектры ПМР и кристаллическая структура комплекса никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты. *Координационная химия*, 43(2), 99-102.

10. Абдурахмонов, С. Ф., Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Эргашов, М. Я., & Авезов, К. Г. (2021). Исследование комплексов никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 62(1), 59-67.

11. Якимович С.И., Николаев В.Н., Куценко Э.Ю. Таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилацетона и бензоилуксусного альдегида // Журн. орг. химии.- 1983.- Т. 19.- № 11.- С. 2333-2339.