

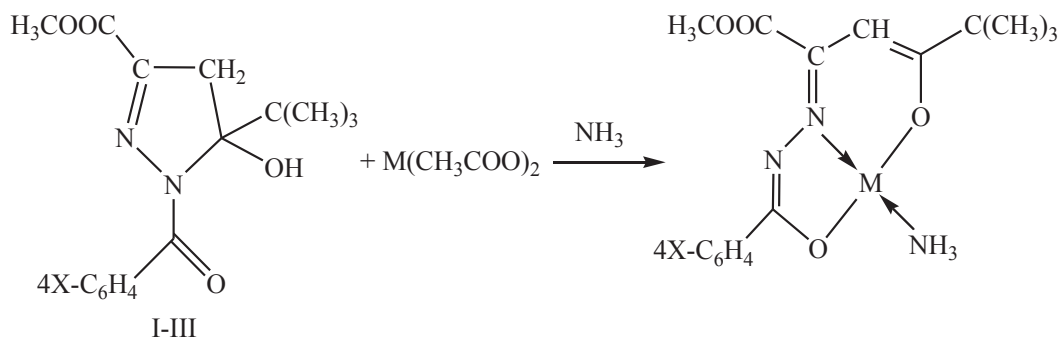
## КОМПЛЕКСЫ Ni(II) И Cu(II) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5-ДИМЕТИЛ-2,4- ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Неослабевающий интерес к химии комплексных соединений переходных металлов с лигандами на основе ацилгидразонов  $\beta$ -дикарбонильных соединений обусловлен их исключительно важным теоретическим и практическим значением. Физико-химическое исследование тонкого строения комплексов металлов с гидразонами представляет самостоятельный интерес для развития теоретических представлений координационной и неорганической химии. Согласно данным ИК- и ПМР спектроскопии продукты конденсации метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с гидразидами ароматических кислот существуют как таутомерные смеси линейной гидразонной и циклической 5-гидрокси-2-пирозинового форм. Состояние кольчато-цепного равновесия зависит от электронной и стерической природы заместителей гидразонной компоненты. Ранее были изучены комплексные соединения бензоилгидразона данного 1,3-кетоефира, однако не ставилась задача исследовать влияние заместителя фенильного радикала бензоилгидразидного фрагмента на электронные и другие свойства комплексов [1-4].

Взаимодействием водно-аммиачных растворов ацетатов никеля(II) и меди (II) со спиртовыми растворами I-III синтезированы поликристаллы комплексных соединений красного ( $M=Ni(II)$ ) и зеленого ( $M=Cu(II)$ ) цветов. По результатам элементного анализа комплексным соединениям приписана общая формула  $ML\cdot NH_3$ . Данные ИК-, ПМР и ЭПР спектров свидетельствуют о плоско-квадратном строении полученных комплексов:

В ИК спектрах комплексов наблюдается полосы поглощения в области  $3875-3380$ ,  $3230-3330$ ,  $3240-3250$  и  $3150\text{ см}^{-1}$ , которые следует отнести к симметричным и антисимметричными валентным колебаниям координированной молекулы аммиака. Также встречаются ряд полос средней и сильней интенсивности в областях  $1580-1585$ ,  $1530-1540$ ,  $1471-1480$ ,  $1420-1430$ ,  $1395-1400\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленных металлоциклов. Следует отметить что, интенсивная полоса

поглощения при  $1725-1740\text{ см}^{-1}$ , обусловленной  $\nu_{(C=O)}$  сложноэфирной группы. В ИК спектрах исходных органических лигандов I-III эта полоса в виде валентных колебаний связанной карбоксильной группы отмечена при  $1750-1760\text{ см}^{-1}$ .



$M = \text{Ni(II)}$ :  $X = \text{H}$  ( $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ );  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  ( $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ );  $\text{NO}_2$  ( $\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$ ).  
 $M = \text{Cu(II)}$ :  $X = \text{H}$  ( $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ );  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  ( $\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$ );  $\text{NO}_2$  ( $\text{CuL}^3 \cdot \text{NH}_3$ ).

Выводы о плоском строении комплексов с тридентатной координацией дианиона лигандов, сделанный по результатам ИК спектров однозначно доказано методами ПМР и ЭПР спектроскопии, а также РСА для двух выращенных монокристаллов комплексных соединений никеля(II):  $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$  и  $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ .

Кристаллы  $\text{NiC}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$  полученные из смеси метанола и хлороформа перекристаллизацией комплекса  $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$  являются моноклинными с параметрами элементарной ячейки:  $a = 12,133(3)$ ,  $b = 8,275(2)$ ,  $c = 18,304(4)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,89(2)^\circ$ ,  $V = 1833,6(8)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , пр.гр.  $P2_{1/c}$ . Кристаллы  $\text{NiC}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$  ( $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ ) выращены также из смеси метанола и хлороформа моноклинные с параметрами:  $a = 25,144(7)$ ,  $b = 6,904(2)$ ,  $c = 24,406(7)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,28(2)^\circ$ ,  $V = 4203(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ , пр.гр.  $J 2/a$ .

Диамагнетизм и хорошая растворимость комплексов никеля(II) в неполярных растворителях позволило нам изучить их методом ПМР спектроскопии. Эти спектры сильно отличаются от спектров свободных лигандов. Следует отметить, что сигналы от протонов  $\text{CH}_3$ -радикала сложноэфирной группы проявляются в интервале от  $\delta 3,44$  до  $3,82$  м.д., в зависимости от природы заместителя фенильного кольца бензоилгидразидного остатка, как и от других концевых протонов.

Спектры ЭПР комплексных соединений меди(II) аналогичны ранее изученным соединениям и представляют собой суперпозицию

спектров от ядер  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  ( $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ) с четырьмя линиями СТС. С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы комплексов многократно дегазировали. Значения  $g$ -факторов, констант СТС и ДСТС соответствуют значениям для моноядерных плоско-квадратных комплексов меди(II) с транс-[ $\text{N}_2\text{O}_2$ ] координационной сферой [4-7].

Обсуждаются результаты, полученные методами ИК-, ПМР- и ЭПР спектроскопии, а также рентгеноструктурного исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Tursunov M.A., Umarov B. B., Avezov K. G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylactic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.
3. Турсунов М. А., Аvezов К. Г., Умаров Б. Б. Комплексы никеля (II) и цинка (II) с производными бензоилуксусного альдегида //Координационная химия. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 399-403.
4. Tursunov M.A., Avezov K. G., Umarov B. B. Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Benzoylacetaldehyde Derivatives //Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 484-488.
5. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. – Бухара. –БухГУ. – 2019. – 120 с.
6. Абдурахмонов, С. Ф., Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Эргашов, М. Я., Аvezов, 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.
7. 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.