

УДК 546.562+547.288.3+544.175

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) И ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА

© 2019 г. М. А. Турсунов¹, *, К. Г. Авезов¹, Б. Б. Умаров¹

¹Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан

*e-mail: tursunovma@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2018 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 11.02.2019 г.

Синтезированы комплексы Ni(II) и Zn(II) состава $[M(L^n)A]$ ($n = 1-3$, $A = NH_3, Py$) на основе продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с гидразидами ароматических кислот ($H_2L^1-H_2L^3$). Полученные комплексы изучены методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Строение комплекса $[Ni(L^2)Py]$ определено методом РСА (CIF file CCDC № 1508698).

Ключевые слова: кетоальдегид, ацилгидразин, ароилгидразон, пяти- и шестичленная псевдоароматическая система металлоциклов, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0132344X19070089

Производные ароилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа кетоальдегидов представляют большой интерес как источник потенциально прототропных кольчато-цепочечных равновесных форм [1–3]. Это обусловило выбор ароилгидразонов в качестве нуклеофилов в рассматриваемой работе. Мы синтезировали комплексные соединения $[M(L^n)NH_3]$ ($M = Ni, Zn$; $n = 1-3$) на основе $H_2L^1 =$ бензоилгидразона, $H_2L^2 =$ *para*-метилбензоилгидразона и $H_2L^3 =$ *ortho*-оксибензоилгидразона бензоилуксусного альдегида соответственно. Полученные соединения диамагнитны, растворимы в хлороформе, бензоле, пиридине и практически нерастворимы в воде. Данные ИК- и ПМР-спектров указывают на квадратное строение комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лиганды $H_2L^1-H_2L^3$, синтезированные согласно методике [3, 4], ацетаты никеля(II), цинка(II), концентрированный аммиак (все “х. ч.”), пиридин (“ч. д. а.”), а также растворители EtOH, диэтиловый эфир (“х. ч.”, перегнанные).

Синтез комплекса $[Ni(L^1)NH_3]$. К раствору 1.33 г (0.005 моль) H_2L^1 в 20 мл EtOH постепенно добавляли горячий раствор 1.25 г (0.005 моль) ацетата никеля(II) в 15 мл концентрированного аммиака. Через 5–10 мин выпадали поликристаллы красного цвета, которые отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом и высушивали в ва-

куум-эксикаторе над P_2O_5 (“х. ч.”). Выход комплекса $[Ni(L^1)NH_3]$ 1.23 г (86%).

Аналогично синтезировали комплексы $[Zn(L^1)NH_3]$, $[Ni(L^2)NH_3]$, $[Ni(L^3)NH_3]$. Аммиачные комплексы хорошо растворяются в органических растворителях и нерастворимы в воде.

При растворении комплекса $[Ni(L^1)NH_3]$ в минимальном количестве Py с последующим высаживанием диэтиловым эфиром получен комплекс $[Ni(L^1)Py]$ [4, 5]. Выпавший осадок красного цвета отфильтровывали, промывали спиртом, эфиром и высушивали на воздухе. Выход комплекса $[Ni(L^1)Py]$ 0.66 г (74%).

Аналогично синтезировали комплексы $[Ni(L^2)Py]$ и $[Zn(L^2)Py]$.

Результаты элементного анализа и выходы полученных соединений Ni(II) и Zn(II) приведены в табл. 1.

Перекристаллизацией $[Ni(L^2)Py]$ из смеси этанол–хлороформ (1 : 1) получили монокристаллы $C_{22}H_{19}N_3O_2Ni$, пригодные для РСА.

РСА $[Ni(L^2)Py]$ проведен на автоматическом дифрактометре Xcalibur (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{max} = 75.9^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы из карт электронной плотности разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении.

Таблица 1. Выходы и результаты элементного анализа комплексных соединений Ni(II) и Zn(II)

| Соединение | Брутто-формула | Выход, % | $T_{пл}$, °C | Найдено/вычислено, % | | | |
|---------------------------------------|--|----------|---------------|----------------------|-------------|-----------|-------------|
| | | | | М | С | Н | N |
| [Ni(L ¹)NH ₃] | C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂ Ni | 86 | 158 | 17.21/17.26 | 56.54/56.52 | 4.41/4.45 | 12.39/12.36 |
| [Ni(L ¹)Py] | C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ Ni | 74 | 166 | 14.56/14.60 | 62.69/62.73 | 4.23/4.26 | 10.48/10.45 |
| [Ni(L ²)NH ₃] | C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₂ Ni | 58 | 178 | 16.53/16.58 | 57.62/57.67 | 4.79/4.84 | 11.90/11.87 |
| [Ni(L ²)Py] | C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₂ Ni | 56 | 182 | 14.07/14.11 | 63.46/63.50 | 4.56/4.60 | 10.13/10.10 |
| [Ni(L ³)NH ₃] | C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄ Ni | 76 | 193 | 15.15/15.20 | 52.83/52.89 | 4.39/4.44 | 10.93/10.89 |
| [Zn(L ¹)NH ₃] | C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂ Zn | 63 | 172 | 18.82/18.86 | 55.38/55.43 | 4.31/4.36 | 12.14/12.12 |
| [Zn(L ²)Py] | C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂ Zn | 68 | 185 | 15.36/15.40 | 65.47/65.56 | 4.48/4.50 | 9.98/9.95 |

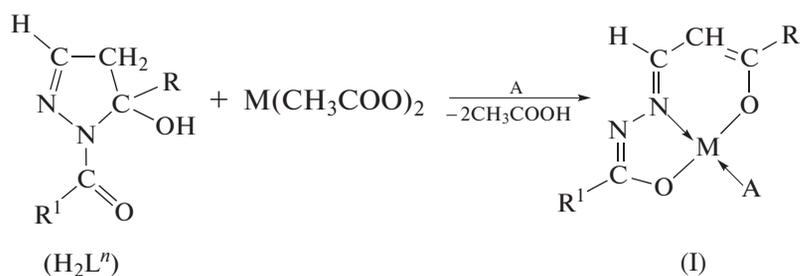
Координаты атомов и другие параметры структуры NiL² · Py депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1508698); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе обсуждаются строение и свойства комплексных соединений, полученных на основе продуктов конденсации бензоилуксус-

ного альдегида с гидразидами *para*- и *ortho*-замещенных ароматических кислот.

Взаимодействием водно-аммиачного раствора ацетатов металлов со спиртовыми растворами эквиволярного количества лигандов H₂L синтезировали комплексы состава [M(L^{*n*})A] (M²⁺ = Ni, Zn; *n* = 1–3; A = NH₃, Py) (I) [1–3]. По результатам ИК- и ПМР-спектров комплексов с квадратным полиэдром приписано строение I (схема 1).



[Ni(L¹)NH₃], [Ni(L¹)Py], [Zn(L¹)NH₃]: M = Ni(II), Zn(II); A = NH₃, Py

R = R¹ = C₆H₅

[Ni(L²)NH₃], [Ni(L²)Py], [Zn(L²)Py]: R = C₆H₅, R¹ = 4-CH₃C₆H₄

[Ni(L³)NH₃]: R = 4-CH₃OC₆H₄, R¹ = 2-OHC₆H₄

Схема 1.

На основании данных элементного анализа (табл. 1), ИК- и ПМР-спектроскопии, а также РСА комплекса [Ni(L²)Py] установлены состав и строение полученных комплексов.

В ИК-спектрах комплексов наблюдаются полосы поглощения в области 3375–3380, 3320–3330, 3240–3250 и 3150 см⁻¹, которые следует отнести к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы NH₃ [1, 6]. В ИК-спектре комплекса NiL¹ · Py появляется полоса около 1600 см⁻¹, отнесенная к ν(C=N) Py,

и отсутствует полоса выше 1640 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы. Обнаружены также полосы поглощения средней и сильной интенсивности в областях 1580–1585, 1530–1540, 1470–1480, 1420–1430, 1395–1400 см⁻¹, обусловленных валентными и деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленного металлоциклов. Частота валентных колебаний связи C–O понижается на 15–25 см⁻¹, в то же время значение частоты, характерной для связи C=N, повышается на 5–10 см⁻¹,

Таблица 2. Параметры спектров ПМР комплексов Ni(II) и Zn(II) в растворе ДМСО-d₆

| Соединение | δ , м.д. | | | | |
|---------------------------------------|--------------------|-------|------|---------------------------------|---|
| | сигналы протонов R | H–C=N | –CH= | сигналы протонов R ¹ | сигналы протонов NH ₃ или Py |
| [Ni(L ¹)NH ₃] | 7.29 м; 7.66 м | 5.95 | 5.86 | 7.29 м; 7.66 м | ** |
| [Ni(L ¹)Py] | 7.34 м; 7.66 м | 6.04 | 5.98 | 7.34 м; 7.66 м | 7.74 м; 8.08 м; 8.95 м |
| [Zn(L ¹)NH ₃] | 7.25 м; 7.72 м | 6.38 | 5.32 | 7.25 м; 7.72 м; 7.95 м | 1.75 |
| [Ni(L ²)NH ₃] | 7.23 м; 7.69 м | 6.35 | 5.34 | 7.23 м; 7.70 м; 7.93 м | 1.77 |
| [Ni(L ²)Py] | 7.34 м; 7.66 м | 6.04 | 5.98 | 7.34 м; 7.66 м | 7.74 м; 8.08 м; 8.95 м |
| [Zn(L ²)Py] | 7.32 м; 7.64 м | 6.03 | 5.97 | 7.35 м; 7.67 м | 7.75 м; 8.09 м; 8.94 м |
| [Ni(L ³)NH ₃] | 7.25 м; 7.48 м* | 6.34 | 5.28 | 7.25 м; 7.48 м | 1.86 |

* Сигналы протонов двух ароматических колец перекрываются, приведены центры сигналов.

** Сигналы не наблюдаются из-за обмена координированного аммиака молекулами растворителя.

что свидетельствует о координации лиганда к металлу через атомы кислорода [7–9].

Параметры спектров ПМР растворов комплексов Ni(II) в ДМСО-d₆ приведены в табл. 2. Для однозначного подтверждения сделанных выводов о квадратном строении комплексов Ni(II) и Zn(II) (по результатам ИК- и ПМР-спектроскопии), также были выращены монокристаллы NiL² · Py, полученные перекристаллизацией их из смеси EtOH–CHCl₃. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры NiL² · Py приведены в табл. 3.

Дважды депротонированный остаток лиганда H₂L² координирован атомом Ni(II) через два атома кислорода и атом азота гидразонной части молекулы. Четвертое место в координационном

квадрате занимает атом N донорной молекулы Py (рис. 1а).

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 [Ni(L²)Py] близки к найденным в координационных полиэдрах кристаллов Ni(II) с бензоилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [4, 5, 10, 11], метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [12–20] и трифторацетил-ацетона [7, 8, 12, 16–20]. Большая разница между валентными углами O(1)NiN(1) (95.76(12)°) и N(1)NiO(2) (83.76(13)°) объясняется, на наш взгляд, наличием и размерами сопряженных пяти- и шестичленного металлоциклов вокруг иона-комплексообразователя, что согласуется с данными [8, 9, 14, 15, 17–20]. Атомы полиэдра NiO₂N₂, NiO(1)O(2)N(1)N(3), лежат в одной плоскости с

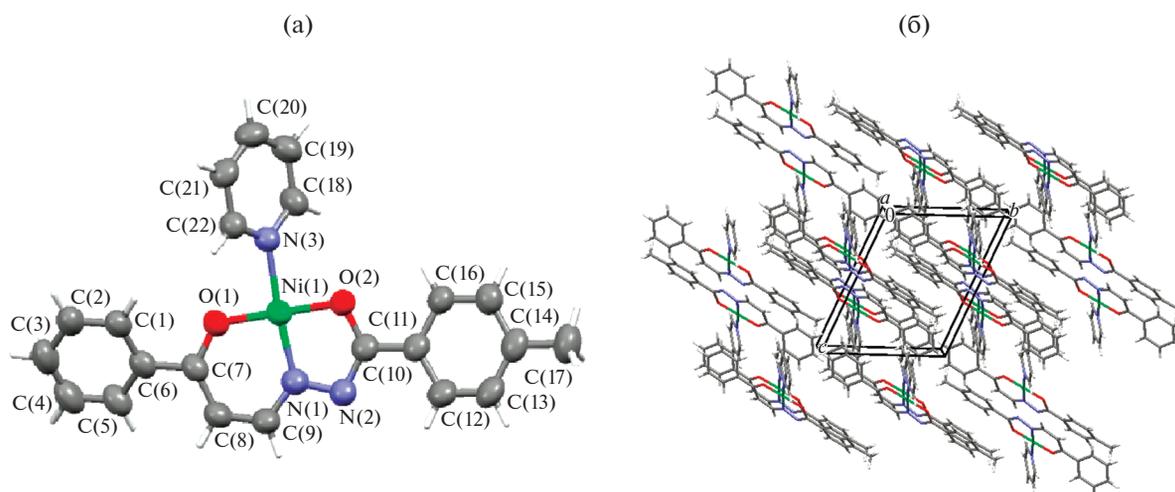


Рис. 1. Кристаллическая структура комплексного соединения [Ni(L²)Py] (а) и молекулярная упаковка ячейки (б).

Таблица 3. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры [Ni(L²)Py]

| Параметр | Значение |
|--|--|
| <i>M</i> | 416.11 |
| Температура, К | 293 |
| Сингония | Триклинная |
| Пр. гр. | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> , Å | 9.3151(9) |
| <i>b</i> , Å | 10.5675(11) |
| <i>c</i> , Å | 11.9266(7) |
| α , град | 112.030(7) |
| β , град | 92.227(6) |
| γ , град | 115.341(10) |
| <i>V</i> , Å ³ | 955.33(17) |
| <i>Z</i> | 2 |
| ρ (выч.), г/см ³ | 1.446 |
| μ , мм ⁻¹ | 1.649 |
| Размеры кристалла, мм | 0.5 × 0.4 × 0.3 |
| Область сканирования по θ , град | 4.1–75.9 |
| Область индексов <i>h, k, l</i> | –11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 8 |
| Собрано отражений | 6440 |
| Независимых отражений | 3836 |
| <i>R</i> _{int} | 0.036 |
| Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 2607 |
| Число уточняемых параметров | 255 |
| GOOF (<i>F</i> ²) | 0.975 |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0.045, 0.106 |
| <i>S</i> | 0.98 |
| $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e Å ⁻³ | –0.24/0.33 |

точностью ±0.02 Å. Копланарные металлоциклы – пятичленный (NiO(2)C(10)N(2)N(1)) и шести-членный (NiO(1)C(7)C(8)C(9)N(1)) – сопряжены и плоские 0.003–0.022 Å.

Упаковка структурных единиц в кристалле молекулы NiL²·Py показана на рис. 16. Один из атомов водорода координированной молекулы пиридина участвует в водородных связях: внутримолекулярной (ВМВС) C(18)–H(18)⋯O(2) (C⋯O 2.937(4) Å), угол C(18)H(18)O(2) 102°, C(18)–H(18) 0.93, H(18)⋯O(2) 2.60 Å и межмолекулярной C(18)–H(18)⋯N(2) (C⋯N 3.437(4) Å); последняя приводит к образованию centrosимметричного димера. Молекулы расположены по центрированному мотиву таким образом, что пяти- и шести-членные металлоциклы образуют друг с другом псевдостопки. В молекуле имеется еще одна ВМВС C(22)–H(22)⋯O(1) (C⋯O 2.861(3) Å), угол

C(22)H(22)O(1) 104°, C(22)–H(22) 0.93, H(22)⋯O(1) 2.48 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Алексеев В.В. // Химия гетероцикл. соед. 2013. № 3. С. 440.
2. Якимович С.И., Зерова И.В. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. № 5. С. 959.
3. Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Саидов С.О. и др. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 9. С. 980.
4. Умаров Б.Б. Дис. ... докт. хим. наук. Ташкент: ИУ АН РУз, 1996. 351 с.
5. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Производные перфторалькильных дикетонных и их комплексов. Ташкент: Dizayn-Press, 2013. 340 с.

6. *Zelenin K.N., Yakimovich S.I.* // Chem. Prop. Ital. Soc. Chem. 1998. V. 2. P. 207.
7. *Тошев М.Т., Дустов Х.Б., Саидов С.О. и др.* // Ко-орд. химия. 1992. Т. 18. № 12. С. 1184.
8. *Тошев М.Т., Юсунов В.Г., Дустов Х.Б. Парпиев Н.А.* Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами. Ташкент: Фан, 1994. 266 с.
9. *Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. и др.* Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // Тез. докл. III Междунар. конф. по молекулярной спектроскопии. Самарканд: СамГУ, 2006. С. 105.
10. *Парпиев Н.А., Юсунов С.И., Якимович С.И., Шарипов Х.Т.* Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. Ташкент: Фан, 1988. 161 с.
11. *Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Турсунов М.А. и др.* // Ко-орд. химия. 2014. Т. 40. № 7. С. 415 (*Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 7. P. 474. doi 10.1134/S1070328414070094).
12. *Agrawal A., Sharma K.M., Prasad R.N.* // Pol. J. Chem. 2007. V. 81. № 12. P. 2081.
13. *Аvezов К.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НУУз, 2018. 120 с.
14. *Tursunov M.A., Avezov K.G., Umarov B.B., Parpiev N.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 2. P. 93. doi 10.1134/S1070328417020087
15. *Гайбуллаев Х.С., Пумпор К.Б., Якимович С. и др.* // Тез. докл. III Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов "РСНЭ-2001". М.: ИК РАН, 2001. С. 58.
16. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В.* Комплексы переходных металлов с гидразонами. Физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990. 112 с.
17. *Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Аvezов К.Г.* // Научный вестник БухГУ. 2014. № 1. С. 11.
18. *Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В.* Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров. Ташкент: Нишон-ношир, 2016. 350 с.
19. *Ревенко М.Д., Симонов Ю.А., Дука Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 756 (*Revenco M.D., Simonov Yu.A., Duca G.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. no. 5. P. 698. doi 10.1134/S0036023609050076).
20. *Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 4. P. 275. doi 10.1134/S1070328411030018