

УДК 546.562+547.288.3+544.175

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА

М.А. Турсунов*, Б.Б. Умаров, К.Г. Аvezов

*(Бухарский государственный университет; *e-mail: tursunovma@mail.ru)*

Синтезированы комплексы Ni(II) и Zn(II) состава $ML^n \cdot NH_3$ ($n = 1-3$) 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 $NiL^2 \cdot Py$ определено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 1508698).

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

Производные ароилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа кетоальдегидов представляют большой интерес как соединения, потенциально существующие в прототропных кольчато-цепных равновесных формах [1–3]. Это обусловило выбор авторами настоящей статьи ароилгидразонов в качестве нуклеофилов.

Синтезированы комплексные соединения $ML^n \cdot NH_3$ ($M = Ni, M = Zn; n = 1-3$) на основе замещенных ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида ($H_2L^1-H_2L^3$). Полученные соединения диамагнитны, растворимы в хлороформе, бензоле, пиридине и практически не растворимы в воде. Данные ИК- и ПМР-спектров указывают на плоско-квадратное строение комплексных соединений.

Экспериментальная часть

Комплексные соединения металлов Ni(II) и Zn(II) с лигандами $H_2L^1-H_2L^3$ синтезированы путем смешивания спиртовых растворов соответствующих лигандов и водно-аммиачного раствора ацетатов металлов [1–4].

Синтез комплекса $NiL^1 \cdot NH_3$. К раствору 1,33 г (0,005 моль) бензоилгидразона бензоилуксусного альдегида (H_2L^1), полученного ранее согласно работам [3, 4], в 20 мл EtOH постепенно добавляли горячий раствор 1,25 г (0,005 моль) ацетата никеля(II) в 15 мл концентрированного аммиака. Из полученного раствора красного цвета через 5–10 мин выпадали поликристаллы красного цвета, которые отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом и высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход комплекса $NiL^1 \cdot NH_3$ составил 1,23 г (86%).

Аналогичным способом синтезированы комплексы $ZnL^1 \cdot NH_3$ с бензоилгидразоном бензоилуксусного альдегида (H_2L^1), $NiL^2 \cdot NH_3$ с *пара*-метилбензоилгидразоном (H_2L^2) и $NiL^3 \cdot NH_3$ с *орто*-оксибензоилгидразоном (H_2L^3) бензоилуксусного альдегида.

Синтез комплекса $NiL^1 \cdot Py$. В 2 мл Py растворяли 0,68 г $NiL^1 \cdot NH_3$ и нагревали раствор в течение 10 мин. Через 10 ч к реакционной смеси в целях высаливания полученного продукта добавляли 25 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок комплекса Ni(II) с бензоилгидразоном бензоилуксусного альдегида, имевшего красный цвет, отделяли, промывали спиртом и эфиром и высушивали на воздухе. Выход комплекса $NiL^1 \cdot Py$ составлял 0,66 г.

Синтез комплекса $ZnL^2 \cdot Py$ проведен аналогичным способом.

Выходы и результаты элементного анализа полученных внутрикомплексных соединений Ni(II) и Zn(II) приведены в табл. 1.

Перекристаллизацией $NiL^2 \cdot Py$ из смеси этанола и хлороформ (1:1) получили монокристаллы $C_{22}H_{19}N_3O_2Ni$, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА проведен на автоматическом дифрактометре «Xcalibur» (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{макс}} = 75,9^\circ$). Структура комплекса $NiL^2 \cdot Py$ расшифрована прямым методом. При расшифровке и уточнении (МНК в анизотропном приближении до $R = 0,036$ и $R_w = 0,106$) использованы 2607 независимых отражений с $F^2 > 2\sigma$.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе обсуждаются строение и свойства комплексных соединений, полученных

Т а б л и ц а 1

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

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Найдено / вычислено, %			
				М	С	Н	N
$\text{NiL}^1\cdot\text{NH}_3$	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$	86	158	17,21/17,26	56,54/56,52	4,41/4,45	12,39/12,36
$\text{NiL}^1\cdot\text{Py}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$	74	166	14,56/14,60	62,69/62,73	4,23/4,26	10,48/10,45
$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$	58	178	16,53/16,58	57,62/57,67	4,79/4,84	11,90/11,87
$\text{NiL}^2\cdot\text{Py}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$	56	182	14,07/14,11	63,46/63,50	4,56/4,60	10,13/10,10
$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ni}$	76	193	15,15/15,20	52,83/52,89	4,39/4,44	10,93/10,89
$\text{ZnL}^1\cdot\text{NH}_3$	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$	63	172	18,82/18,86	55,38/55,43	4,31/4,36	12,14/12,12
$\text{ZnL}^2\cdot\text{Py}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}$	68	185	15,36/15,40	65,47/65,56	4,48/4,50	9,98/9,95

Т а б л и ц а 2

Параметры спектров ПМР комплексов Ni(II) и Zn(II) в растворе ДМСО- d_6 (δ , м.д.)

Соединение	Сигналы протонов R, м	H-C=N	-CH=	Сигналы протонов R ¹	Сигналы протонов A
$\text{NiL}^1\cdot\text{NH}_3$	7.29, 7.66	5.95	5.86	7.29 м; 7.66 м	– *
$\text{NiL}^1\cdot\text{Py}$	7.34, 7.66	6.04	5.98	7.34 м; 7.66 м	7.74 м; 8.08 м; 8.95 м
$\text{ZnL}^1\cdot\text{NH}_3$	7.25, 7.72	6.38	5.32	7.25 м; 7.72 м; 7.95 м	1.75
$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$	7.23, 7.69	6.35	5.34	7.23 м; 7.70 м; 7.93 м	1.77
$\text{NiL}^2\cdot\text{Py}$	7.34, 7.66	6.04	5.98	7.34 м; 7.66 м	7.74 м; 8.08 м; 8.95 м
$\text{ZnL}^2\cdot\text{Py}$	7.32, 7.64	6.03	5.97	7.35 м; 7.67 м	7.75 м; 8.09 м; 8.94 м
$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$	7.25, 7.48**	6.34	5.28	7.25 м; 7.48 м	1.86

* Сигналы не наблюдаются из-за обмена координированного аммиака молекулами растворителя; ** сигналы протонов двух ароматических колец перекрываются, приведены центры сигналов.

на основе продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с гидразидами *para*-замещенных ароматических кислот.

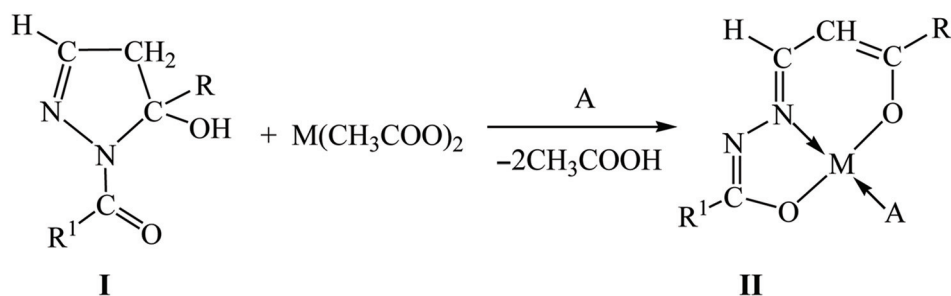
На схеме 1 показан синтез комплексов состава $\text{ML}\cdot\text{NH}_3$ (II) ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}$, $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$) [1–3] путем взаимодействия водно-аммиачного раствора ацетата металлов со спиртовыми растворами эквимольного количества лигандов H_2L (I). В результате анализа ИК- и ПМР-спектров установлено, что комплексы представляют собой плоско-квадратный полиэдр (II).

В табл. 1 представлены состав и строение полученных комплексов, выявленные с помощью методов элементного анализа ИК- и ПМР-спектроскопии.

Отметим, что аммиачные комплексы хорошо растворяются в органических растворителях и не

растворимы в воде. При растворении аммиачного комплекса $\text{NiL}^1\cdot\text{NH}_3$ в минимальном количестве Py с последующим высаливанием диэтиловым эфиром получен комплекс $\text{NiL}^1\cdot\text{Py}$ [2–5].

В ИК-спектрах комплексов наблюдаются полосы поглощения в областях 3375–3380, 3320–3330, 3240–3250 и 3150 cm^{-1} , которые следует отнести к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы NH_3 [1, 6]. В ИК-спектре комплекса $\text{NiL}^1\cdot\text{Py}$ появляется полоса колебаний около 1600 cm^{-1} , отнесенная к $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ Py и отсутствует полоса поглощения выше 1640 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы. Появление полос поглощения средней и сильной интенсивности в областях 1580–1585, 1530–1540, 1470–1480, 1420–1430 и 1395–1400 cm^{-1} обусловлено валентными



M = Ni(II), M = Zn(II); A = NH₃, A = Py; R = R¹ = C₆H₅ (NiL¹·NH₃), (NiL¹·Py), (ZnL¹·NH₃); R = C₆H₅, R¹ = 4-CH₃C₆H₄, (NiL²·NH₃), (NiL²·Py), (ZnL²·Py); R = 4-CH₃C₆H₄, R¹ = 2-OHC₆H₄, (NiL³·NH₃).

Т а б л и ц а 3

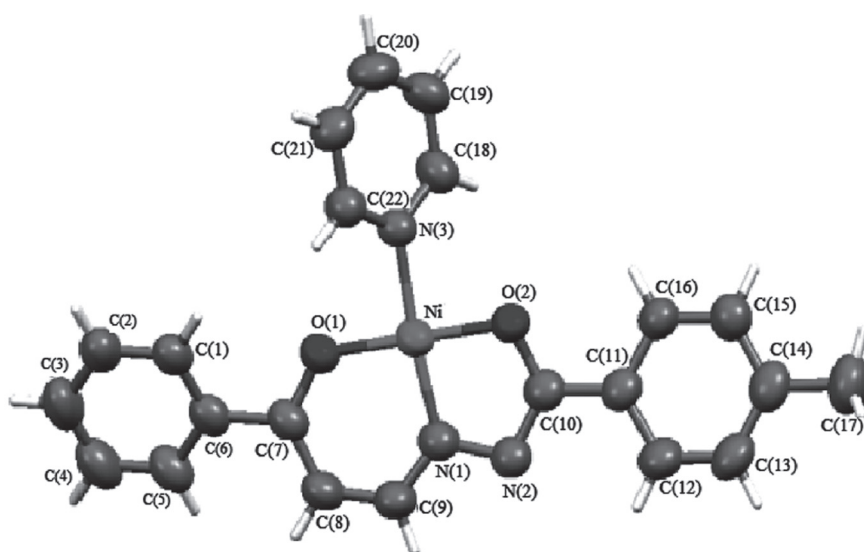
Основные кристаллографические данные структуры NiL²·Py

Параметр	Значение
M	416,11
Температура	293 К
Сингония	Триклин
Пр. гр.	P-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
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1,446
μ , мм ⁻¹	1,649
Размеры кристалла, мм	0,5×0,4×0,3 мм
θ область, град	4,1–75,9
Область <i>h</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Область <i>k</i>	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Область <i>l</i>	-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)	0,045; 0,106
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0,0447; 0,1063
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (все отражения)	0,33; -0,24
$\Delta\rho_{\text{макс}}$; $\Delta\rho_{\text{мин}}$ (Å ⁻³)	

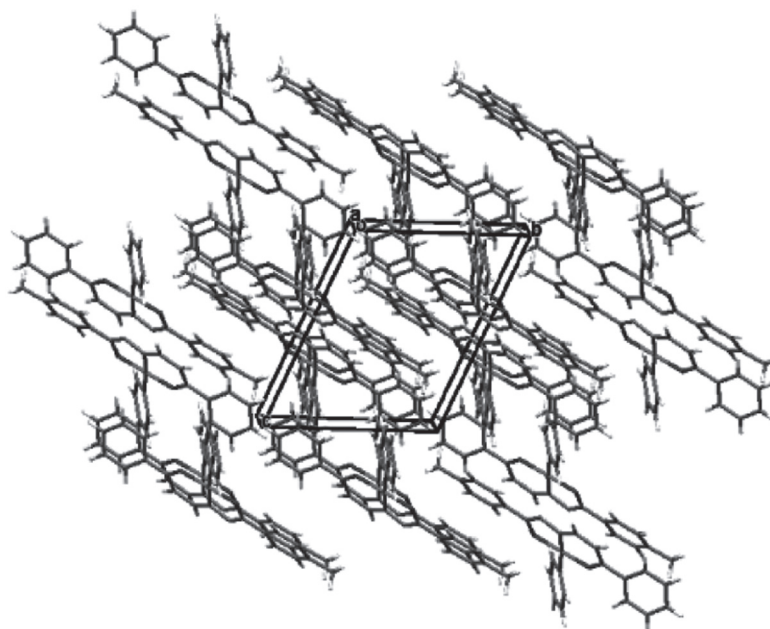
Отклонение атомов от «средних» плоскостей в структуре NiL²·Py

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.



a



б

Кристаллическая структура комплексного соединения NiL²·Py (*a*) и молекулярная упаковка ячейки (*б*)

и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленного металлоциклов. Частота валентных колебаний связи С–О понижается на 15–25 см⁻¹, в то же время значение частоты связи С=N повышается на 5–10 см⁻¹, что свидетельствует о координации через атомы кислорода [7–9].

Параметры спектров ПМР растворов комплексов Ni(II) в ДМСО-d₆ приведены в табл. 2. Для однозначного подтверждения выводов о плоско-квадратном строении полученных комплексов Ni(II) и Zn(II), сделанных по результатам ИК- и ПМР-спектроскопии, были выращены монокристаллы NiL²·Ру путем перекристаллизации из смеси EtOH и СНСl₃. Основные кристалло-графические данные и результаты уточнения структуры NiL²·Ру приведены в табл. 3.

Дважды депротонированный остаток лиганда Н₂L² координирован атомом Ni(II) через два атома кислорода и атом азота гидразонной части молекулы. Четвертое место в плоском квадрате занимает донорная молекула Ру (рис. 1, а).

Значения длины связей Ni–O(1) (1,826(2) Å), Ni–O(2) (1,835(2) Å) Ni–N(1) (1,823(3) Å) Ni–N(3) (1,926(3) Å) в кристалле комплекса близки к найденным для координационного полиэдра [N₂O₂] кристалла в изоструктурных комплексах Ni(II) с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [4, 5, 10, 11], с бензоилгидразоном метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [12,13-20] и с бензоилгидразоном трифторацетил-ацетона [7,

8, 12, 16–20]. Центральный атом никеля незначительно отклоняется от средней плоскости координированных атомов O(1),O(2),N(1),N(3). 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-комплексобразователя, что хорошо согласуется с данными работ [8, 9, 14, 15, 17–20]. Атомы координированного полиэдра NiO(1)O(2)N(1)N(3) кристалла лежат в одной плоскости с точностью ±0,02 Å. Копланарные пятичленный (NiO(1)N(1)N(2)C(4)) и шестичленный (NiO(2)N(1)C(1)C(2)C(3)) металлоциклы сопряжены между собой и «плоские» в пределах 0,003–0,0220 Å (табл. 4).

Упаковка структурных единиц в кристалле молекулы NiL²·Ру показана на рис. 1, б. Один из атомов водорода координированной молекулы пиридина участвует в образовании водородной связи: внутримолекулярной (ВМВС) С(18)–Н(18)···О(2) 2,937(4) Å и межмолекулярной (ММВС) С(18)–Н(18)···N(2) 3,437(4) Å, которая 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 С(18)–Н(18)···О(1) 2,861(3) Å, величина валентного угла которого равна 104,3°. Значения длины связей для этого фрагмента С(22)–Н(22) и Н(22)···О(1) равны соответственно 0,93 и 2,48 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

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. орг. химии. 1991. Т. 27. Вып. 5. С. 959.
3. Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Саидов С.О. и др. // Коорд. химия. М., 1992. Т. 18. № 9. С. 980.
4. Умаров Б.Б. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ташкент, 1996.
5. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г. Производные перфторалкильных дикетонов и их комплексов. Ташкент, 2013.
6. Zelenin K.N., Yakimovich S.I. // Targets in heterocyclic systems, Chemistry and Properties. 1998. Vol. 2. P. 207.
7. Тошев М.Т., Дустов Х.Б., Саидов С.О. и др. // Коорд. химия. М., 1992. Т. 18. № 12. С. 1184.
8. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами. Ташкент, 1994.
9. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. и др. // Тез. докл. III Междунар. конф. по молекулярной спектроскопии, СамГУ. 29-31 мая 2006. Самарканд, 2006. С. 105.
10. Парпиев Н.А., Юсупов С.И., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. Ташкент, 1988.
11. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Турсунов М.А. и др. // Коорд. химия. М., 2014. Т. 40. № 7. С. 415.
12. Agrawal A., Sharma K.M., Prasad R.N. // Pol. J. Chem. 2007. Vol. 81. N 12. P. 2081.
13. Аvezов К.Г. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ташкент, 2018.
14. Tursunov M.A., Avezov K.G., Umarov B.B., Parpiev N.A. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2017. Vol. 43. N 2. P. 93.
15. Гайбуллаев Х.С., Пумпор К.Б., Якимович С. и др. // Тез. докл. III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов «РСНЭ-2001» М., 21–25 мая 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., 1990.
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, 2016.
19. Ревенко М.Д., Симонов Ю.А., Дука Г.Г., Боурш П.Н. и др. // Коорд. химия. 2009. Т. 54. № 5. С. 756.
20. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B., et al. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2011. Vol. 37. N 4. P. 275.

Поступила в редакцию 10.09.2018

Получена после доработки 10.11.2018

Принята к публикации 15.01.2019

SYNTHESIS AND CRISTAL STRUCTURE OF NIKEL(II) AND ZINC(II) COMPLEXES WITH BENZOYLACETIC ALDEHYDE DERIVATIVES

M.A. Tursunov*, B.B. Umarov, K.G. Avezov

(Bukhara State University; *e-mail: tursunovma@mail.ru)

Ni(II) and Zn(II) complexes of composition $ML^n \cdot NH_3$ ($n = 1-3$) were synthesized on the basis of condensation products of benzoylacetic aldehyde with aromatic acid hydrazides ($H_2L^1-H_2L^3$). The resulting complexes were studied by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. The structure of complex $NiL^2 \cdot Py$ is determined by the method of RSA (CIF file CCDC no. 1508698).

Key words: ketoaldehyde, acylhydrazine, aroylhydrazone, five- and sixmembered, pseudo-aromatic system of metallocycles, X-ray diffraction analysis.

Сведения об авторах: Турсунов Мурод Амонович – докторант Бухарского государственного университета (tursunovma@mail.ru); Умаров Бако Бафоевич – профессор Бухарского государственного университета, докт. хим. наук (umarovbako@mail.ru); Аvezов Кувондик Гиясович – препод. Бухарского государственного университета, докт. философии по химическим наукам (avezovkg@mail.ru).