

CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE

UDC 546.4.7+546.56+547.49+547.447

Севинчова Дилобар Нейматовна

преподаватель

Бухарский государственный медицинский институт, Республика Узбекистан

Турсунов Мурод Амонович

доктор философии (PhD) по химическим наукам, доцент

Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан

Умаров Бако Бафоевич

доктор хим. наук, профессор

Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5- ДИМЕТИЛ-2,4-ДИОКСИГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ

***Аннотация.** Синтезирован комплексов никеля(II) и меди(II) ($ML:NH_3$) на основе бензоилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4- диоксигексановой кислоты. Строение комплексов установлено методами ИК- ЯМР- 1H и РСА.*

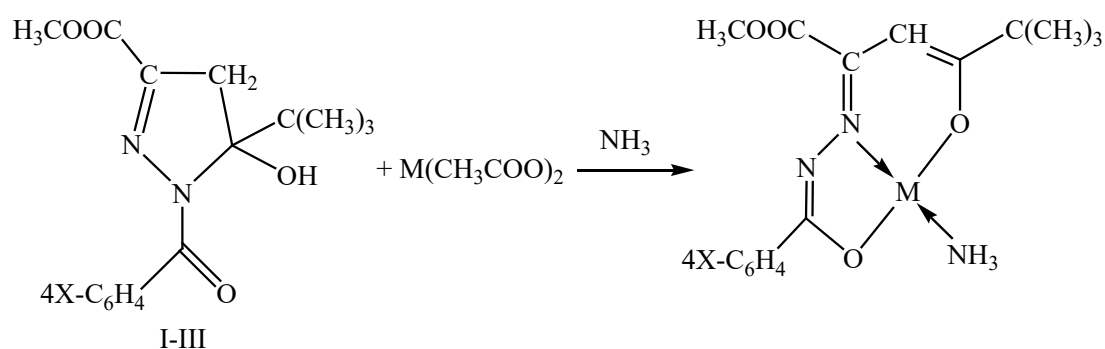
***Ключевые слова:** темплатный синтез, бензоилгидразон, кристаллическая структура.*

Работы по изучению геометрического и электронного строения комплексных соединений переходных металлов с лигандами на основе ацилгидразонов β -дикарбонильных соединений по своим теоретическим и практическим значениям являются исключительно важными. Физико-химическое исследование тонкого строения комплексов 3-d металлов с гидразонами представляет самостоятельный интерес для развития

теоретических представлений координационной и неорганической химии. Гидразоны и комплексы на их основе являются биологически активными, что позволяет использовать эти соединения как психотропные, бактерицидные, противовирусные, противоопухолевые агенты [1-5].

Согласно данным ИК- и ЯМР-¹H 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-пирозиновой форм. Состояние кольчато-цепного равновесия лигандов зависит от электронной и стерической природы заместителей гидразонной компоненты. Ранее были изучены [6-7] комплексные соединения бензоилгидразона данного 1,3-кетоефира, однако не ставилась задача исследования влияния заместителя фенильного радикала бензоилгидразидного фрагмента на электронные и другие свойства комплексов.

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-, ЯМР-¹H и ЭПР спектров свидетельствуют о плоско-квадратном строении полученных комплексов:



M = Ni(II): X = H ($NiL^1 \cdot NH_3$); $(CH_3)_2N$ ($NiL^2 \cdot NH_3$); NO_2 ($NiL^3 \cdot NH_3$).

M = Cu(II): X = H ($CuL^1 \cdot NH_3$); $(CH_3)_2N$ ($CuL^2 \cdot NH_3$); NO_2 ($CuL^3 \cdot NH_3$).

В ИК спектрах комплексов наблюдается полосы поглощения в области 3875-3380, 3230-3330, 3240-3250 и 3150 cm^{-1} , которые следует отнести к



симметричным и антисимметричными валентным колебаниям координированной молекулы аммиака. Также встречаются ряд полос средней и сильной интенсивности в областях 1580-1585, 1530-1540, 1471-1480, 1420-1430, 1395-1400 см^{-1} , обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленных металлоциклов. Следует отметить что, интенсивная полоса поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ при 1725-1740 см^{-1} , обусловлена наличием сложноэфирной группы. В ИК спектрах исходных органических лигандов I-III эта полоса в виде валентных колебаний связанной карбоксильной группы отмечена при 1750-1760 см^{-1} .

Выводы о плоском строении комплексов с тридентатной координацией дианионов лигандов, сделанный по результатам ИК спектров однозначно доказаны методами ЯМР- ^1H и ЭПР спектроскопии [6-7], а также РСА для двух выращенных монокристаллов комплексных соединений NiL^1NH_3 и NiL^2NH_3 [9].

Кристаллы $\text{NiC}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ комплекса NiL^1NH_3 полученные перекристаллизацией из смеси метанола и хлороформа являются моноклинными с параметрами элементарной ячейки: $a = 12,133(3)$, $b = 8,275(2)$, $c = 18,304(4)$ Å, $\beta = 93,89(2)^\circ$, $V = 1833,6(8)$ Å³, $Z = 4$, пр.гр. $P2_1/c$. Кристаллы $\text{NiC}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (NiL^2NH_3) выращены также из смеси метанола и хлороформа моноклинные с параметрами: $a = 25,144(7)$, $b = 6,904(2)$, $c = 24,406(7)$ Å, $\beta = 97,28(2)^\circ$, $V = 4203(2)$ Å³, $Z = 8$, пр.гр. $J 2/a$.

Диамагнетизм и хорошая растворимость комплексов никеля(II) в неполярных растворителях позволило нам изучить их методом ЯМР- ^1H спектроскопии. Эти спектры сильно отличаются от спектров свободных лигандов. Следует отметить, что сигналы от протонов CH_3 -радикала сложноэфирной группы проявляются в интервале от δ 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}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}} = 3/2$) с четырьмя линиями СТС. С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы комплексов многократно дегазировали [10].

Значения g-факторов, констант СТС и ДСТС соответствуют значениям для моноядерных плоско-квадратных комплексов меди(II) с транс-[N_2O_2] координационной сферой.

Обсуждаются результаты, полученные методами ИК-, ЯМР- ^1H - и ЭПР спектроскопии, а также рентгеноструктурного исследования.

Таким образом, в результате исследований методами ИК-, ЭПР спектроскопии и РСА установлено что при взаимодействии ионов Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты, проявляющие функции тридентатного лиганда, образуются координационные соединения с сочлененными пяти- и шестичленными металлоциклами плоско-квадратного строения.

Список источников:

1. Иванов М.Г. Координационные соединения галогенидов галлия и индия с азотнокислороднодонорными лигандами, обладающие противоопухолевой активностью: синтез и исследование.: Дисс. докт. хим. наук, Екатеринбург, 1993, 331 с.
2. Korolkovas A., Burakhaltek T.H. Essential of medicinal chemistry. N.Y.: Intersci, 1980, 480 p.
3. Dave L.D., Thampy S.K., Shelat Y.A. Antimicrobial activity of o-hydroxy benzaldenide thiosemicarbazones and their Ni (II) chelates // Inorg. Chem, 1988, vol. 53, №4, p. 169-170.
4. Иванов М.Г., Калиниченко И.И., Раковских А.А. ПМР-спектроскопическое исследование и туберкулоостатическая активность комплексных соединений хлорида индия (III) с гидразидами никотиновой и изоникотиновой кислот // Коорд. химия, 1986, Т. 12, С. 1067-1071.
5. Agrawal S., Singh N.K., Aqarwal R.S., Sondi A., Tandon P. Synthesis, structure and antitumor activity of N-salicyloyl-N-(2-furoylthiocarbonyl) hydrazone and its copper (II) complex // J. Med. Chem., 1986, vol. 29, № 2, p. 199-202.
6. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров. Раздел монографии. Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по

фундаментальным и прикладным проблемам науки”. Глава 8.– 11- 13.01.2013.– М.: РАН.– 2013.– С. 158 – 178.

7. Tursunov M. A., Avezov K. G., Umarov B. B., and Parpiev N. A. ¹H NMR Spectra and Crystal Structure of the Nickel (II) Complex with Ethyl 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoate Aroylhydrazones // Russian Journal of Coordination Chemistry.- 2017.- V. 43.- N 2.- P. 93–96.
8. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. // J. Appl. Cryst.– 2009. – V. 42.– P. 339 – 341. 4.
9. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. //Acta Crystallogr.– 2008.– V. A64.– P. 112 – 122.
10. Умаров Б.Б., Ларин Г.И., Якимович С.И., Парпиев Н.А. и др. Синтез и спектры ЭПР комплексов меди(II) на основе ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журнал.- 1993.- № 3.- С. 12-14.