

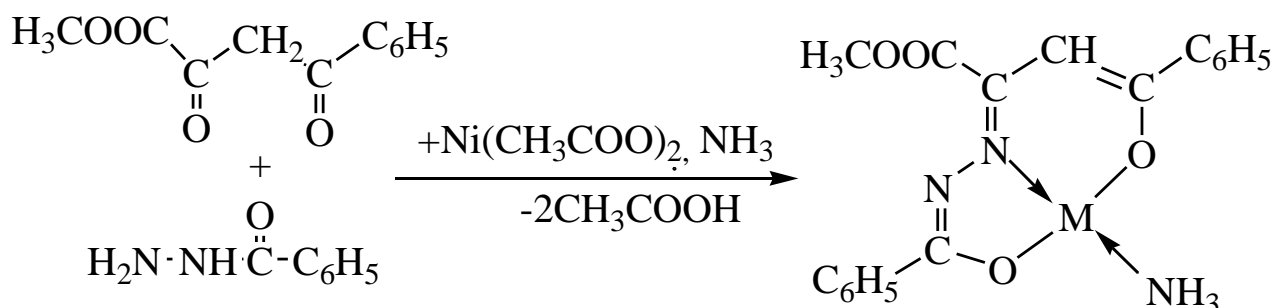
УДК 541.49+547.288+547.574

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) И ЕГО РСА НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ФЕНИЛ-2,4- ДИОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

**М.А. Турсунов, докторант, Б.Б. Умаров, д.х.н., профессор, К.Г. Аvezов,
PhD, З.А. Анварова II курс бакалавр.**

Бухарский государственный университет,
гор. Бухара

Комплексное соединение $NiL \cdot NH_3$ получено методом темплатного синтеза. К спиртовому раствору 1,74 г 0,01 моля метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой в 15 мл метанола добавляли суспензию 1,36 г (0,01 моля) гидразида бензойной кислоты в 20 мл метанола, реакцию смесь нагревали с обратным холодильником и добавляли 30 мл спиртово-аммиачного раствора 2,49 г ацетата никеля(II). Через 2 суток отогнали часть растворителя, отфильтровали и оставили, выпавшие кристаллы отделяли и высушивали в вакуум-эксикаторе.



Полученные кристаллы изучали ИК спектроскопией и методом РСА. Рассмотрим ИК спектр комплексного соединения $NiL \cdot NH_3$, с координированной молекулой NH_3 в четвертом положении к $Ni(II)$ (Рис.1). Полосы поглощения при 3390, 3335, 3255 и 3170 cm^{-1} обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями координированной молекулы аммиака. Следует отметить, также полосы поглощения около 1590, 1540, 1420, 1368 cm^{-1} в спектре комплекса, которые обусловлены валентными и валентно-деформационными колебаниями альтернированных связей в пяти- и шестичленных металлоциклах. Хорошо известно, что диамагнетизм комплексов никеля(II) указывает на их плоско-квадратное строение. Этот

вывод подтверждается и данными РСА обсуждаемого комплекса, для чего нами предпринято рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплекса.

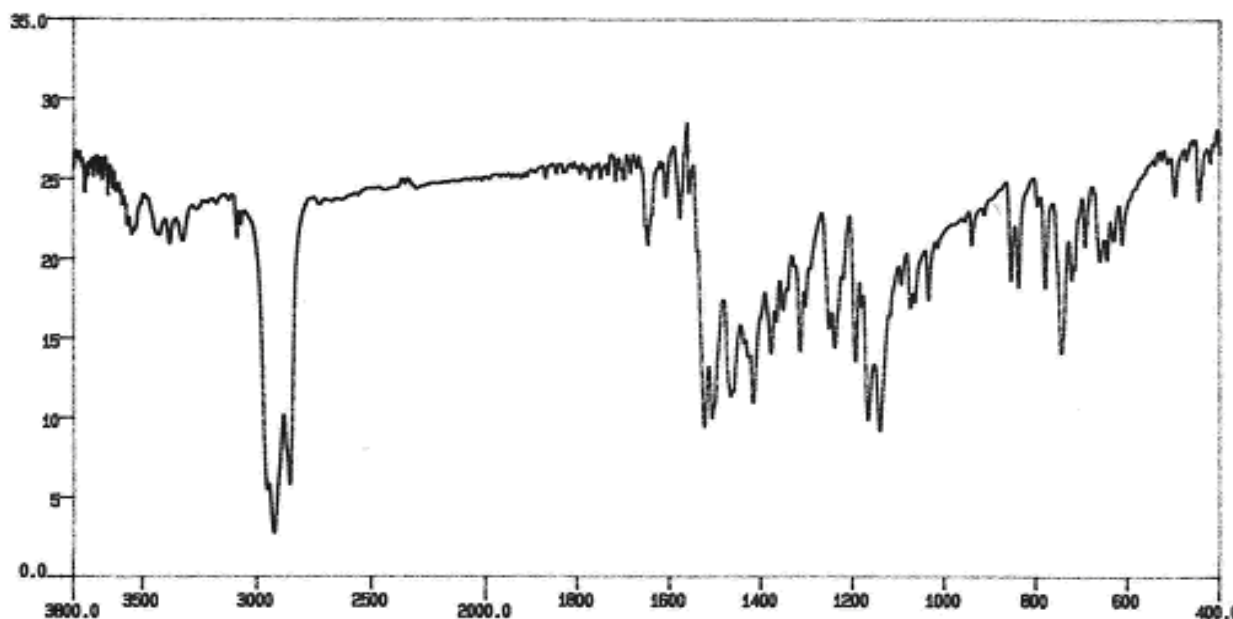


Рис. 1. ИК спектр комплексного соединения меди(II) $\text{CuL}^{15} \cdot \text{NH}_3$

Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Xcalibur (Cu $K\alpha$ -излучение. $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$. Графитовый монохроматор, ω -сканирование. $2\theta_{\text{max}}=76.2^\circ$). Структура комплекса $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ расшифрована прямым методом. При расшифровке и уточнении (МНК в анизотропном приближении до $R=0.054$ и $R_w = 0.1372$) использованы 3776 независимых отражений с $F^2 > 2\sigma$. Кристаллы состава $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NiO}_4$ моноклинные с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.9284(19)$, $b = 15.282(2)$, $c = 15.282(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100,751(18)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1873,0(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{(выч.)}} = 1.481 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, пр.гр. $P2_1/c$.

Молекула комплексного соединения имеет мооядерное строение, где тридентатный остаток лиганда находится в дважды депротонированной линейной форме и образует вокруг атома никеля пяти- и шестичленные металлоциклы. Координационное окружение иона никеля(II) достраивается до практического плоского квадрата за счет координации молекулы аммиака. Длины связей Ni–O в кристалле близки к аналогичным длинам связей в плоско-квадратных комплексах никеля (II) с координационной сферой $\text{Ni}[2\text{N},2\text{O}]$. Расстояние Ni–N(1) $1,823(16) \text{ \AA}$ лиганда значительно короче, чем Ni–N (пиридин) $1,910(12) \text{ \AA}$ и найденных в других комплексах. Фенильное кольцо β -

дикетонного фрагмента находится в одной плоскости с шести-членным металлоциклом. Пяти- и шестичленные металлоциклы почти копланарны, анализ распределения длин связей в лигандном остатке кристалла $\text{NiL}\cdot\text{NH}_3$ указывает на их заметное альтернирование.

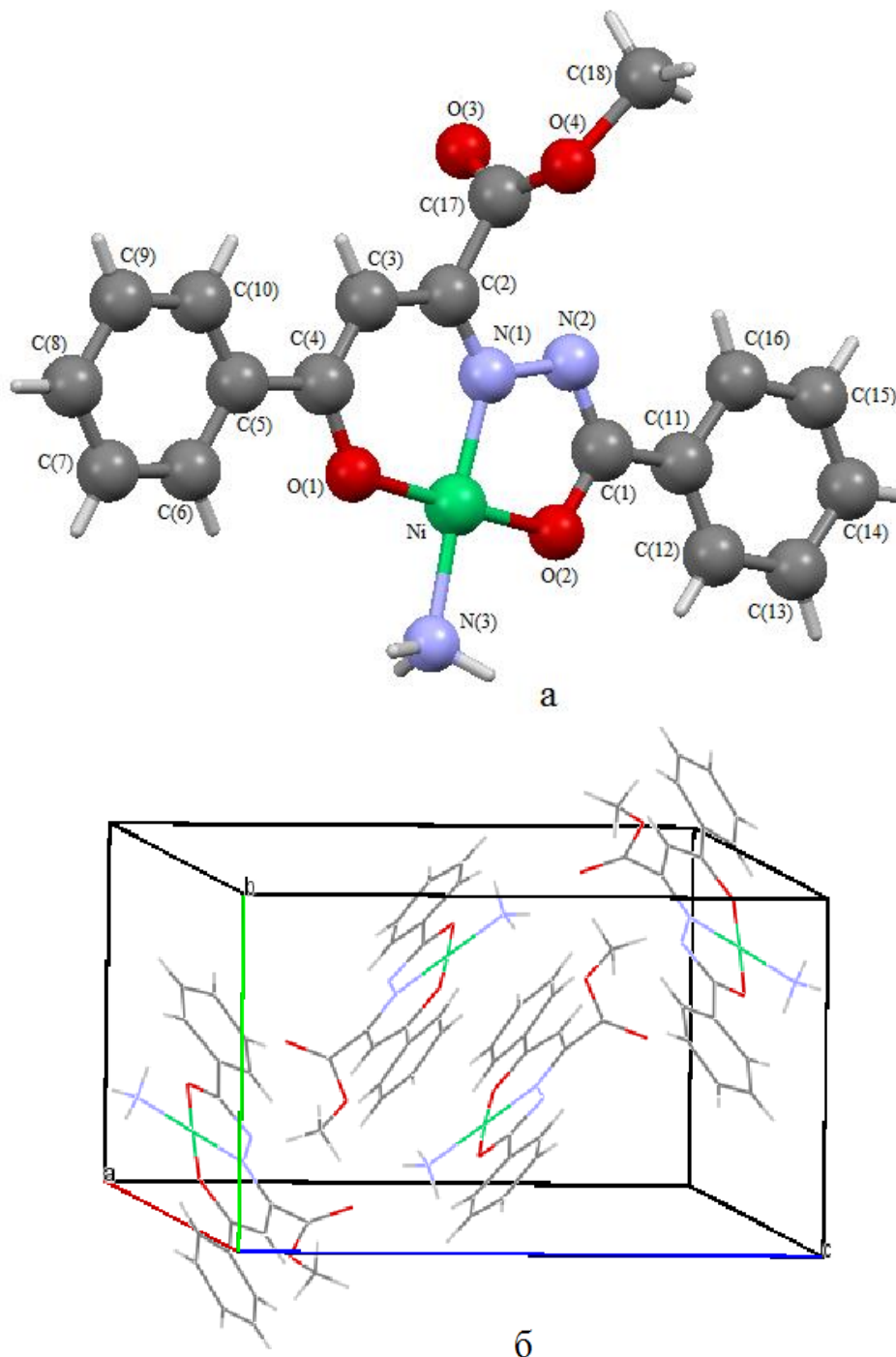


Рис. 2. Молекулярная структура (а) и упаковки молекул (б) $\text{NiL}\cdot\text{NH}_3$.

Длины связей $\text{O}(3)\text{--C}(1)$, $\text{N}(1)\text{--C}(3)$, $\text{N}(2)\text{--C}(12)$ и $\text{C}(4)\text{--C}(5)$ составляют 1,224(18), 1,282(19), 1,33(2) и 1,35(2) Å, соответственно и эти связи

преимущественно двойные, а длина связи C(1)–C(3) 1,57(3) Å является одинарным, связи C(3)–C(4) 1,43(2), C(5)–C(6) 1,45(2) и C(12)–C(13) 1,47 Å в металлоциклах под влиянием двух фенильных колец короче одинарных и немного длинее двойных связей, так как участвуют в сопряжение между псевдоароматическими пяти- и шестичленными металлоциклами и едиными π -орбиталями фенильных колец, что называется хелатным эффектом. Атом никеля незначительно отклоняется (0,0229 Å) от средней плоскости проведенной через координированные атомы O(1), O(2) N(1) и N(3). Сложноэфирный фрагмент β -дикетонной части тридентатного лигандного остатка в молекуле комплекса развернуто относительно плоскости металлоцикла на -90° , что снимает стерическую напряженность.

Из других особенностей молекулы комплекса следует отметить некоторые различия во взаимной ориентации C(1)–O(2) и C(4)–O(1) связей в металлоцикле молекулы. Торсионные углы C(1)–O(2)–Ni–N(3) и C(4)–O(1)–Ni–N(3) равны $-173(1)^\circ$ и $177(1)^\circ$, то есть эти фрагменты немного уклонены друг от друга. По-видимому это является следствием участия атомов N аммиака в образовании ВМВС N(3)–H \cdots O(2)*i* ($-x+1, -y+2, -z+1$); [расстояние N(3)–H 0,89 и H \cdots O(2)*i* 2,07 Å], валентный угол N(3)–H \cdots O(2)*i* равен $169,5^\circ$ и ММВС N(3)–H \cdots O(2)*ii* ($x, -y+3/2, z+1/2$); [расстояние N(3)–H 0,89 и H \cdots O(2)*ii* 2,20 Å], валентный угол N(3)–H \cdots O(2)*ii* равен 152°]. Эта водородная связь приводит к образованию centrosymmetricных H-связанных димеров. Основные геометрические параметры в NiL·NH₃ хорошо согласуются с литературными данными для близкородственных комплексных соединений.

Таким образом, синтезирован и настоящим исследованием методами ИК спектроскопии и РСА структурно доказано строение комплекса NiL·NH₃.

