

Раъно КУЧКОРОВА,

и о доц. К.Х.Н. кафедра "Методика химии и её преподавание" ТГПУ имени Низами

E-mail: rano qochqorova @ bk.ru

Тел: +998995275009

Бако УМАРОВ,

Д.Х.Н., проф. Бухарский государственный университет

Под отзывом Алиева М.Т. и о доц. к.х.н. ТГТУ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ АЦИЛГИДРАЗОНОВ 1-(2-ТЕНОИЛ)-3,3,3-ТРИФТОРАЦЕТОНА

Аннотация

В данной работе представлен анализ ИК и ЭПР спектры комплексные соединения Cu (II) на основе ацилгидразонов 1-2-(теноил)-3,3,3-ацетона.

Ключевого слова: ароилгидразон, 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетон, ИК, лиганд, плоско-квадратное строение, ЭПР, β -дикарбонильной част, ковалентност.

COMPOLEX Cu(II) COMPOUNDS BASED ON ACYLHYDRAZONES 1-(2-THENOYL)-3,3,3-TRIFLUOROACETONE

Annotation

This work presents an analysis of the IR and EPR spectra of Cu(II) complex compounds based on acylhydrazones 1-2-(thenoyl)-3,3,3-acetone.

Key words: aroylhydrazone, 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone, IR, ligand, square-planar structure, EPR, β -dicarbonyl part, covalency

1-(2-TENOIL)-3,3,3-TRIFTORATSETON ASOSIDAGI MIS (II) KOMPLEKS I

Annotatsiya

Bu maqolada Cu(II)ning 1-2-(tenoil)-3,3,3-atseton asosida olingan kompleks birikmalarining IQ va EPR spektrlarini tahlili keltirilgan.

Kalit so'zlar: aroilgidrazon, 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton, IQ, ligand, plosko-kvadrat tuzilish

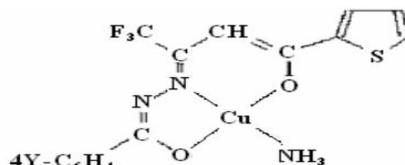
Введение. Синтез и изучение строения и свойств комплексов переходных металлов с новыми классами органических соединений является перспективным направлением развития современной неорганической химии, представляющий исключительно большой теоритический и практический интерес. Среди большого многообразия органическических лигандов, способных к комплексообразованию, особое место занимают полидентатные полифункциональные лиганды. Он существуют в различных таутомерных формах в зависимости от природы полифункциональных групп и заметителей, направленно влияющие на геометрические строения и свойства комплексных соединений. Принципиальная способность ацилгидразонов различных фторированных 1,3-дикарбонильных соединений представляет, прежде всего, интерес для решения проблемы стабилизтсии ионами металлов определенных таутомеров. Доступность исходных компонентов при синтезе органических лигандов дает возможность систематическому и последовательному варьированию атомов в координационном узле комплексов, изменению типов и размеров металлоциклов, таких как носочленные и сочленные пяти-, шести- и семичленные циклы. Варьирование тех или иных заместителей с выраженными электронными и геометрическими свойствами позволяют получить, наряду с моноядерными молекулярными и/или внутрикомплексными соединениями, биядерные и полиядерные кластеры с обменными взаимодействиями и другими заданными физико-химическими, стерическими, электронными, магнитными, полезными биологическими и каталитическими активными свойствами.

Литературный обзор. В ряде работ [2,4,11] изучены и детализированы спектроскопические, магнетохимические и рентгеноструктурные исследования биядерных комплексных соединений меди(II). В работе [9,17,18] авторы в качестве модельной системы использовали твердую матрицу – наполненное тонкодисперсными ионами нетканное полиакрилонитрильное волокно и органические реагенты – арсеназо III и сульфохлорфенол С. Хотя свойства органических бис-азореагентов, особенно в растворе изучены хорошо [3,6], однако, до сих пор существует интерес к экспериментальному подтверждению строения самих азореагентов и их комплексов с переходными металлами как в растворе, так и приповерхностных слоях твердой фазы. На основании ранее полученных данных [7,8] о строении и состава комплексов меди(II) с арсеназо III и сульфохлорфенола С авторы [124] получили биядерные комплексы меди(II) строения (XXX). Методом ЭПР экспериментально подтверждены предположенные для растворов структуры. Спектры ЭПР для твердой фазы характеризуются следующими параметрами СГ: $g_{\parallel} = 2,240$; $g_{\perp} = 2,039$; $A = 153$ Гс. Для установления влияния твердой матрицы на параметры спектров ЭПР авторы [11,14] исследовали процесс комплексообразования Cu(II) с азореагентами в растворе 1М HCl. Параметры СГ спектров ЭПР для этих соединений были в пределах $g_{\parallel} = 2,331$; $g_{\perp} = 2,041$ и $A = 140,6$ Гс. Различие параметров спектров ЭПР комплексов в растворе и на твердой матрице, проявляющемся в виде дополнительной координации донорного атома к металлу в аксиальном положении свидетельствует о влиянии функциональных азотсодержащих групп матрицы, проявляющемся в виде дополнительной координации донорного атома к металлу в аксиальном положении [1,13]. Авторы установили, что в координационной сфере комплекса меди(II) в растворе.

Методы исследований. В данной работе сначала в качестве лиганда был синтезирован ацилгидразон 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона, а затем на основе этого лиганда получен комплекс меди(II) и проанализированы его состав и строение ИК-, ЯМР- ^1H - и ^{13}C -, ЭПР- изучали методами спектроскопии.

Обсуждение результатов. Комплексные соединения меди (II) с ароилгидразонами 1(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона были синтезированы взаимодействием эквимольных количеств спиртовых растворов лигандов H_2L^{12} - H_2L^{17} и аммиачного раствора ацетата меди(II), аналогично соответствующим комплексным соединениям никеля(II).

Судя по ИК спектрам и по результатам элементного анализа полученным комплексным соединениям меди(II) состава $\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$ можно приписать следующие плоско-квадратное строение:



$Y = \text{H}$ ($\text{CuL}_{12}\cdot\text{NH}_3$); CH_3 ($\text{CuL}_{13}\cdot\text{NH}_3$); OCH_3 ($\text{CuL}_{14}\cdot\text{NH}_3$); Cl ($\text{CuL}_{15}\cdot\text{NH}_3$); Br ($\text{CuL}_{16}\cdot\text{NH}_3$); NO_2 ($\text{CuL}_{17}\cdot\text{NH}_3$).

Так как ИК спектры комплексных соединений никеля(II), цинка(II) и меди(II) с одноименными лигандами очень похожи, и поэтому мы подробно их обсуждать не будем, а ограничимся тем, что приведем один из ИК спектров; на рис. 1 приведен спектр комплексного соединения меди(II) $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$. Полученные ВКС меди(II) по данным ЭПР спектров в растворе хлороформа и толуола имеют плоско-квадратное строение:

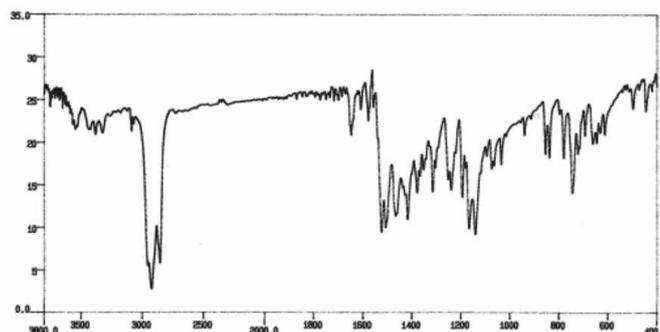


Рис.1.ИК спектр комплексного соединения меди(II) $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ строения XLIX на основе 1-пара-толуил-3-трифторметил-5-гидрокси-5- тиенил-2-пиразолина (H_2L^{13}).

Спектры ЭПР аналогичны спектрам ранее изученных соединений XLV и представляют собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}} = 3/2$) с четырьмя линиями СТС (рис. 2 а, б, табл. 1).

Параметры спектров ЭПР комплексов меди (II) строения в растворе толуола при комнатной температуре

Таблица 1

Соединение	$\langle g \rangle$ $\pm 0,001$	a_{Cu} , см^{-1}	a_{N}^* $\pm 0,1 \text{ Э.}$	α^2	$(\alpha')^2$
$\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$	2,102	93	11,3	0,85	0,15
$\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$	2,101	89,9	7,8	0,82	0,18
$\text{CuL}^{14}\cdot\text{NH}_3$	2,099	92,19	9,4	0,71	0,29
$\text{CuL}^{15}\cdot\text{NH}_3$	2,104	87,54	12,4	0,82	0,18

Примечание * – В спектре ЭПР из-за уширения линий под влиянием электроотрицательных атомов фтора ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота плохо разрешается.

С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы комплексов перед снятием спектра ЭПР дегазировали многократным замораживанием и размораживанием с помощью жидкого азота. На самой узкой высокополевой компоненты проявляются линии от двух изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu .

Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационной сферы центрального атома меди(II) с транс-расположенными атомами $[\text{N}_2, \text{O}_2]$. Следует отметить малую ширину линий в спектрах ЭПР комплексов (LIX) по сравнению LIV или с ранее изученными аналогичными комплексными соединениями [6,7,9,11,15] с координационной сферой $\text{Cu}[\text{N}_2, \text{O}_2]$. Это можно объяснить влиянием атома серы тиенильного гетероциклического ядра, присутствующего в терминальном положении β -дикарбонильной части молекулы лиганда.

При переходе от развертки частоты к развертке поля даже линии с равными значениями уширяются неодинаково. Механизм неравномерного уширения линий в жидких растворах приводит к сохранению информации о анизотропных тензорах магнитных взаимодействий и они описывается следующим уравнением [1-5]:

$H = \alpha_i + \beta_i m + \gamma_i m^2$ где, m – проекция ядерного спина атома меди по направлению внешнего магнитного поля;

α -, β -, γ - коэффициенты, обусловленные различными вкладами в релаксационные механизмы; $i = x, y, z$.

Наличие в комплексных соединениях меди(II) двух сочлененных пяти и шестичленных металлоциклов независимо от природы координированных атомов приводит к плоской конфигурации. Поэтому наблюдаемые изменения параметров спектра ЭПР (g -фактор и константы СТС и ДСТС, табл. 1.) следует объяснить различной электронной природой заместителей в 4 положении фенильного заместителя бензольной части молекулы. Хорошо известно, что замещение дальних заместителей более электродонорными группами приводит к увеличению g -фактора и уменьшению константы СТС (табл. 1). В то же время известно, что данные о влиянии состава заместителей на константы СТС и ДСТС несколько противоречивы [10,16]. В изученных соединениях меди (II) неспаренные электроны находятся на молекулярной орбитали типа V_{1g} , волновая функция которой описывается следующим выражением [2,13]:

Формула 1.

$$\varphi_{\text{Blg}} = \alpha dx^2 - y^2 - \frac{\alpha'(\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2}$$

где α и α' - коэффициенты при атомных орбиталях меди ($dx^2 - y^2$) и координированных атомов лигандов (δ_i) соответственно. Семантическое выражение коэффициента α в уравнениях (1) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали $|x^2 - y^2\rangle$. Тогда величина $(\alpha')^2$, естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лиганда. Из уравнения (1) следует, что коэффициенты α и α' характеризуют степень ковалентности связи медь-лиганда, значения которых можно вычислить по формуле (1). Если α^2 и $(\alpha')^2$, равны 0,5, то связь металл-лиганд является чисто ковалентной. В случае когда $\alpha^2 = 1$ и $(\alpha')^2 = 0$ характер связи будет чисто ионной. В соединениях $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ и $\text{CuL}^{14}\cdot\text{NH}_3$ в которых атом водорода в пара-положении фенильного ядра меняется заместителем $Y =$ метильной или метоксильной группой слабо влияет на параметры СГ. В то же время появление в фенильном заместителе атома хлора в комплексном соединении $\text{CuL}^{15}\cdot\text{NH}_3$ приводит к увеличению g-фактора и уменьшению константы СТС. Семантические значения коэффициентов α^2 и $(\alpha')^2$, свидетельствуют о том, что в этих соединениях степень ковалентности связи $\text{Cu} - \text{N}$ существенно меняется в зависимости от природы заместителей в бензольном кольце. Если она для комплекса $\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$ ($\alpha^2 = 0,85$) имеет максимальное значение по сравнению с другими комплексами, наименьшее значение зафиксировано для комплексного соединения $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ ($\alpha^2 = 0,71$) с метоксильным заместителем. Степень ковалентности для комплексных соединений $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ и $\text{CuL}^{15}\cdot\text{NH}_3$ имеет одинаковое значение ($\alpha^2 = 0,82$). Завершая обсуждение результатов ЭПР спектроскопии комплексных соединений меди (II) строения LIX отметим, что разрешение линий ДСТС при изменении заместителя Н на CH_3 или OCH_3 приводит к уменьшению константы, а при введении атома хлора константа ДСТС увеличивается. (рис. 2 а, б,).

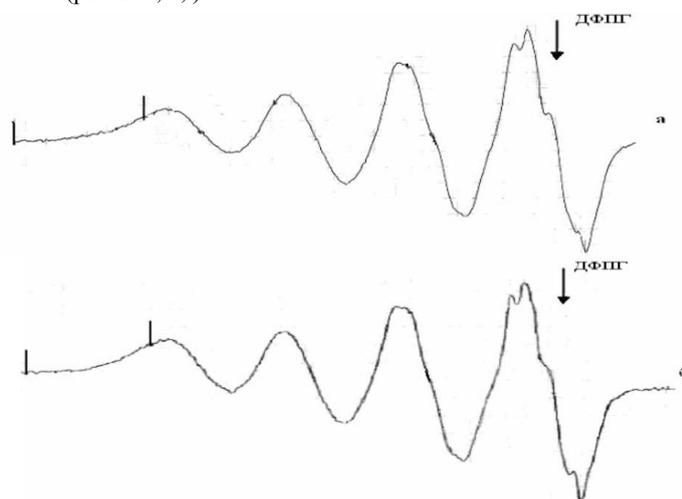


Рис.2.Спектры ЭПР комплексных соединений $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ – (а) и $\text{CuL}^{14}\cdot\text{NH}_3$ – (б) в растворе толуола при комнатной температуре.

Из литературы [1,6,13] известно, что CH_3 -группа за счет эффекта сверхсопряжения является значительно более сильным σ -акцептором электронов, чем атом водорода фенильной группы, при этом незначительная величина искажений еще не сказывается на величинах g-факторов, но заметно влияет на константу СТС и ДСТС.

Заключение. Методами ИК-, ЭПР спектроскопии установлено, что полученные серии новых комплексных соединений меди(II) на основе вновь полученных лигандов –1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона в твердом состоянии и в растворах имеют плоско-квадратное строение, а лиганды в процессе комплексообразования претерпевают кольчатую перегруппировку.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuchkorova Rano Rasulovna, Umarov Bako Bafoyevich, Kadirova Shahnoza Ziyodulloevna Complex compounds of fluorinated β - diketone derivatives with transition metals International Journal of Early Childhood special Education (INT-JECSE) DOL:10.9756/INTJECSE/V1415.1020 ISSN:1308-5581 Vol 14 Issut 05 2022.
2. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Парпиев Н.А. Синтез тетракарбонильных соединений // Books of abstracts of the international conference "Essential issues of development on Education, science and economy".- February 17, 2005.- Arhus, Denmark, 2005.- P. 46-47.
3. Курбонов Б.Ф., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Спектроскопическое исследование комплексов Ni(II), Zn(II) Co(II) с гидразонами монокарбонильных соединений // Узб. хим. журнал.- Ташкент, 1996.- № 3.- С. 3-6.
4. Kuchkorova Rano Rasulovna Complex Nickel(II) Compounds Based on Acylhydrazones of Aroyltrifluoroacetylmethanes European Journal of Innovation in Nonformal Education (EJINE) Volume 3/Issue 10/Oct.-2023 ISSN:2795-8612.
5. Д.С Рахмонова, ША Кадилова...- European..., 2016- cyberleninka.ru Синтез и исследование комплексных соединений гексаметилен-бис-[n, n1-бензотриазолил] мочевины с хлоридами меди и цинка.
6. Kuchkorova Rano Rasulovna Synthesis and reasearch o 1,3- docarbony compounds f .K Vidyabharati International Interdisciplinary Research Journal Special Issue on Engineering Technologies and Magament -2022.
7. Е.В Киньшакова, ША Кадилова...- Universum: химия и..., 2022 - cyberleninka.ru .Синтез и исследование комплексных соединений 3D-металлов с 5-4-пиридил-1, 3, 4-оксидиазол-2-тионом.
8. Эрхан Тургунов, Кучкорова Раъно Расуловна координационные соединения на основе ацетиленовых аминов и биометаллов Educational Research in Universal Sciences ISSN: 2181-3515 VOLUME 2 | SPECIAL ISSUE 15 | 2023

9. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Мардонов У.М., Авезов К.Г., Эргашева Н.М. Синтез, строение фторированного тетракарбонильного соединения и его бензоилгидразонов // Доклады академии наук РУз.– Ташкент, 2004.– № 1.– С. 69-73.
10. Якимович С.И., Зерова И.В., Пумпор К.Б. 1-Атсил-5-гидрокси-4,5- дигидроксипиразолы на основе фторированных 1,3-дикетонов: Материалы I Международной конференции “Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов”. – М., 2001.– Т. 2.– С. 356.
11. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент: ИУ АН РУз, 1996.– 350 с.
12. Атсилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. – Ташкент, Фан. – 1988. – 161 с. 13. Alieva M. T., Ikhtiyarova G. A. Study of some thermo-mechanical properties of modified bentonite clay and their application in industrial wastewater treatment. Международ. конф. Шайхутдинов Казахстан. 10-12.05.2023. P. 60-61. 14. Якимович С.И., Зерова И.В., Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Мультистаутомерные равновесия тиобензоилгидразонов 1,3-дикетонов / Сборник научных трудов 4го Международного симпозиума по химии фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи”.- 26–31 мая 2002.- Санкт-Петербург, С. 293.
13. Kuchkороva Rano Rasulovna, B.B.Umarov, Sh.Z.Kadirova Preparation of aliphatic and aromatic 1,3- diketones with polyfluoroalkyl substitute .Eur.Chem.Bull 2023.12(7),303-307.
14. Кучкорова Раъно Расуловна Комплексные соединения производных фторированных β-дикетонов с переходными металлами. International conferece on educational appled sciences 202210 page 250-254.
15. Алиева М.Т., Абзалова З.Ж. 1,3,4-тиадиазол асосидаги комплекс бирикмаларини тамаки мозаикаси вирусига ва картошка X- вирусига таъсирини ўрганиш. Journal of Biomedicine and Practice 2020, Special issue, pp.619-625.
16. Kadirova Sh.A., Nuralieva G.A., Talipov S.A., Tilyakov Z.G., Parpiev N.A., Aliyeva M.T. Synthesis and Crystal Structure of 2-Aminoacetyl-1,3,4-thiadiazole. Russian Jurnal of General chemistry. Moskva, 2005. Vol.75. No.12. –P.1962-1964.