

## КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5-ДИМЕТИЛ-2,4-ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Турсунов Мурод Амонович**

доктор философии (PhD) по химическим наукам, доцент, Бухарский государственный университет,  
Узбекистан, г. Бухара  
E-mail: [tursunovma@mail.ru](mailto:tursunovma@mail.ru)

**Кодирова Зулфия Кобиловна**

старший преподаватель, Бухарский государственный университет,  
Узбекистан, г. Бухара  
E-mail: [godirovazulfiya@mail.ru](mailto:godirovazulfiya@mail.ru)

**Эргашов Мансур Ярашович**

канд. хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет,  
Узбекистан, г. Бухара,  
E-mail: [ergashevmya@mail.ru](mailto:ergashevmya@mail.ru)

## COMPLEXES OF COPPER(II) WITH AROYLHYDRAZONES OF METHYL ESTER OF 5,5-DIMETHYL-2,4-DIOXOHEXANOIC ACID

**Murod Tursunov**

Doctor of philosophy (PhD) of chemical sciences, dosent  
Uzbekistan, Bukhara

**Zulfiya Kodirova**

Senior teacher of Bukhara State University,  
Uzbekistan, Bukhara

**Mansur Ergashov**

Candidate of chemical sciences, professor,  
Bukhara State University  
Uzbekistan, Bukhara

### АННОТАЦИЯ

Взаимодействием спиртовых растворов ароилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ( $H_2L^4$ ) и водно-аммиачного раствора ацетата меди(II) в соотношении 1:1 получены комплексы  $CuL\cdot NH_3$  плоско-квадратного строения. Методами элементного анализа, ИК-, ЭПР спектроскопии установлены состав и строение полученных комплексов.

### ABSTRACT

The complexes of  $CuL\cdot NH_3$  have been synthesized by interaction of alcohol solutions of the aroylhydrazones of methyl ester of 5,5-dimethyl-2,4-dioxohecsane acid ( $H_2L^4$ ) and a water-ammoniac solution of the acetate copper(II) in the ratio 1:1. The composition and structure of the obtained complexes were determined by the usage of such methods as elemental analysis, IR-and ESR spectroscopy.

**Ключевые слова:** моноядерный комплекс, спиртовой раствор, ароилгидразоны, антиферромагнетизм, плоско-квадратное строение, суперпозиция.

**Keywords:** Mononuclear complex, alcohol solution, aroylhidrazone, antiferromagnetism, square-planar structure, superposition.

Ранее подробно изучены состав и строение различных гидразонов $\beta$ -дикарбонильных соединений методами элементного анализа, ИК- и ЯМР- $^1H$  спектроскопии. Установлено, что продукты конденсации в зависимости от вариации заместителей  $\beta$ -

дикетонного фрагмента и радикалов ацильной части могут существовать в различных таутомерных формах [1–3]. Координационные соединения таких лигандов изучены достаточно подробно [3–6]. Комплексы же металлов с производными ароилгид-



смещение  $\nu_{(C=O)}$  при переходе от лиганда к комплексам может быть обусловлено включением электроноакцепторной группы  $COOCH_3$  в шестичленную систему сопряжения комплекса. В ИК спектрах всех комплексов ряд полос средней и сильной интенсивности в области  $1400-1620 \text{ см}^{-1}$  следует связать с преимущественно валентными и деформационными колебаниями системы сопряжения полторных связей в пяти- и шестичленных металлоциклах [1,3–5].

Полученные ВКС  $Cu(II)$  по данным ЭПР спектров в растворе хлороформа и толуола имеют плоско-квадратное строение. Спектры ЭПР аналогичны спектрам ранее изученных соединений представляют собой суперпозицию спектров от ядер  $^{63}Cu$  и  $^{65}Cu$  ( $I_{Cu} 3/2$ ) с четырьмя линиями СТС. С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы комплексов дегазировали [1–3, 6].

Установлено, что величина эффективного магнитного момента полученных комплексов, рассчитанная по формуле  $\mu_{эфф.} = \sqrt{8\chi' \cdot m^T}$ , которые равны 1,73–1,74 М.Б., практически не зависит от температуры. В твердых поликристаллических образцах этих комплексов отсутствуют линии “запрещенных” переходов в низких полях при  $H \approx 1700$  э (рис. 2). Эти показатели магнитных моментов свидетельствуют о том, что все молекулы комплексов являются мономерными и нет антиферромагнитного обменного взаимодействия между ними [4–6].

Исследованные комплексы в растворах имеют изотропные спектры ЭПР, аналогичные ранее изученным соединениям [2, 3, 5–7] и характерны для моноядерных комплексов  $Cu(II)$ . Эти спектры имеют четыре линии СТС с различной шириной и интенсивностью (рис.2), представляют собой суперпозицию спектров от ядер  $^{63}Cu$  и  $^{65}Cu$  (табл.2). Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационного узла  $Cu(II)$  с *транс*-расположенными атомами  $[N_2O_2]$ . Различная ширина линий СТС для проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннелля, параметры которых рассчитаны по (1):

$$\mathcal{H} = g \cdot \beta \cdot H \cdot S + \langle a_{Cu} \rangle I_{Cu} \cdot S + \sum_{i=1}^2 a_{N_i} I_{N_i} S \quad (1)$$

Спектры всех комплексных соединений  $Cu(II)$  описываются изотропным спин-гамилтонианом (СГ) вида (1), где  $g$ –мера эффективного магнитного момента электрона, безразмерный  $g$ –фактор, то есть отношение магнитного момента электрона к его полному угловому моменту, иначе называют его фактором Ланде (для свободного электрона  $g=2,002322$ ),  $\beta$  – магнетон Бора,  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$  – спин ядра атома меди,  $I_N$  – спин ядра атома азота.

Ширина линий спектров ЭПР для комплексных соединений  $Cu(II)$  описывается уравнением (2)[5–7]:

$$\mathcal{H} = \alpha + \beta \cdot m_i + \gamma m_i^2 (2)$$

где учтена, что  $m_i$  – проекция ядерного спина атома меди по направлению внешнего магнитного поля,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ – коэффициенты, обусловленные различными вкладами в релаксационные механизмы.

В изученных соединениях  $Cu(II)$  неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали типа  $B1g$ , согласно этого уравнения  $\alpha^2$  и  $(\alpha')^2$  – коэффициенты при атомных орбиталях меди ( $d_{x^2-y^2}$ ) и атомов лигандов ( $\sigma_i$ ), соответственно. Семантическое значение коэффициента  $\alpha$  в уравнении (3) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали  $|d_{x^2-y^2}\rangle$  (3):

$$\alpha^2 + (\alpha')^2 - 2 \alpha \cdot \alpha' \cdot S = 1 \quad (3)$$

Тогда величина  $(\alpha')^2$ , естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лигандов. Если  $\alpha^2$  и  $(\alpha')^2$  равны 0,5, то связь металл-лиганд в комплексах является ковалентной. В случае же, если  $\alpha^2=1$  и  $(\alpha')^2=0$ , характер связи будет чисто ионной. Эти коэффициенты  $\alpha$  и  $\alpha'$  связаны друг с другом уравнением (4), где  $S$  – интеграл перекрывания. Энергия изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами лиганда выражена уравнением (4) [1, 2, 5–7]:

$$\langle a_N \rangle = \frac{4}{9} \pi \cdot \gamma_N \cdot \beta_0 \cdot \beta_N (\alpha^1)^2 |\rho_N(0)|^2 S_Z \cdot I_Z \quad (4)$$

в этом уравнении  $\gamma_N$  – гиромангнитное отношение атома азота,  $\beta_0$  – магнетон Бора,  $\beta_N$  – ядерный магнетон,  $\rho_N(0)$  – плотность 2s-орбитали на ядре атома азота. Необходимо отметить, что при  $(\alpha')^2=0$  неспаренный электрон не находится на атомах лигандов и ДСТС исчезает.

Если для комплексного соединения  $CuL^1 \cdot NH_3$ , имеющего в качестве заместителя  $(CH_3)_2N$ -фрагмента а *para*-положением бензольного кольца N-ацильной части, параметры ЭПР имеет величину:  $g=2,097$ ,  $a_{Cu}=91,09$  э,  $a_N=15,8$  э,  $\alpha^2=0,82$ ; то для  $CuL^6 \cdot NH_3$  с заместителем  $NO_2$ – эти значения находятся в пределах:  $g=2,096$ ,  $a_{Cu}=89,32$  э,  $a_N=15,7$  э,  $\alpha^2=0,83$  (рис. 2, табл. 2). Такое незначительное изменение в параметрах спектров ЭПР свидетельствует о том, что изменение природы заместителей в ацильной части лиганда не имеет существенного влияния на параметры ЭПР спектров по сравнению с  $CuL^1 \cdot NH_3$  [1, 2, 7]. Подтверждением выводов о плоско-квадратном строении комплексов меди(II) в растворах хлороформа и толуола при комнатной температуре свидетельствует величина значений степени ковалентности связи медь-лиганд, рассчитанная из изотропных параметров ЭПР по формуле (5):

$$\alpha^2 = \frac{1}{0,43} \left( \frac{a_{Cu}}{0,036} + g - 2 \right) + 0,02 \quad (5)$$

В наиболее интенсивной четвертой компоненте СТС спектра ЭПР комплексов должна разрешаться ДСТС из девяти линий от ядер двух неэквивалент-

ных атомов азота хелатирующего лиганда и молекулы аммиака.

Таблица 2.

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

Соединение	$g, \pm 0,001$	$a_{Cu}, \pm 0,01 \text{ э}$	$a_{N1/N2}, \pm 0,01 \text{ э}$	$\alpha^2$
$CuL^1 \cdot NH_3$	2,0961	91,09	15,8/7,9	0,82
$CuL^2 \cdot NH_3$	2,099	86,08	12,17	0,84
$CuL^3 \cdot NH_3$	2,095	89,84	12,8	0,82
$CuL^4 \cdot NH_3$	2,0961	93,19	13,5	0,82
$CuL^5 \cdot NH_3$	2,104	93	16,05/8,03	0,84
$CuL^6 \cdot NH_3$	2,0964	89,32	15,7/7,9	0,83
$CuL^5 \cdot Pipe$	2,095	92,35	15,9/7,8	0,88
$CuL^6 \cdot Py$	2,108	90,56	16,05/8,0	0,90

Согласно теории, константа расщепления от атома азота хелатирующего лиганда должно быть в два раза больше константы расщепления от атома азота аммиака. Плохое разрешение ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота (рис. 2, табл. 2), по-

видимому, объясняется сильным уширением линий ДСТС под влиянием электроотрицательного сложноефирного радикала, соседствующего с металлоциклом иона Cu(II) [1, 2, 5–7].

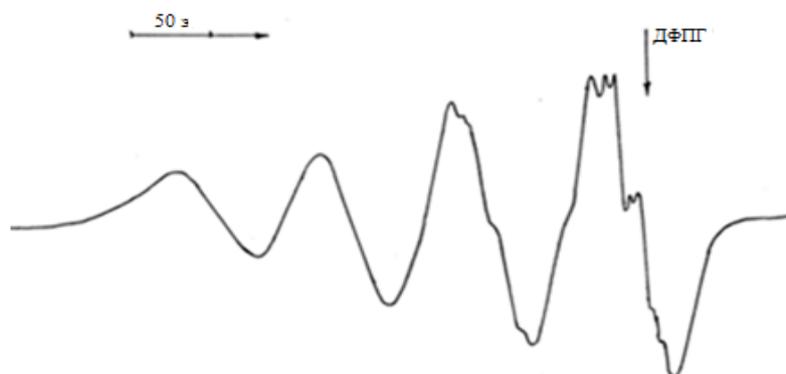


Рисунок 2. Спектр ЭПР комплексных соединений при комнатной температуре:  $CuL^1 \cdot NH_3$  в растворе хлороформа

Таким образом, методами ИК- и ЭПР спектроскопии, изучением магнето-химических свойств комплексов Cu(II) установлено, что эти соединения

в твердом состоянии и в растворе неполярных растворителей имеют плоско-квадратное строение с *транс*- $N_2O_2$  координационной сферой.

#### Список литературы:

1. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.- Ташкент.-Нишон-Ношир.- 2016.- 350 с.
2. Турсунов М.А., Умаров Б.Б.Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот. Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. №3 (45). С. 45-48.
3. Аvezov К.Г. Синтез, строение и свойства комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) на основе производных фторированных  $\beta$ -дикетонов. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. - Ташкент.- УзМУ.- 2018.- 120 с.
4. Tursunov M. A., Avezov K. G. and Umarov B. B. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin. 2019. V. 74. N. 3. P. 138-142.
5. Avezov K.G., Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V. Copper(II) Complexes Based on 2-Thenoyltrifluoroacetone Aroyl Hydrazones: Synthesis, Spectroscopy, and X-ray Diffraction Analysis // Russian J. of Coord. Chem.- 2016.- Vol. 42.- No 7.- P. 470-475.
6. Ларин Г.М. Изучение методом ЭПР строения комплексных соединений переходных металлов. Дис. ... докт. хим. наук.- М.: - ИОНХ. РАН.- 1974.- 376 с.
7. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. – Бухара. – БухГУ. – 2019. – 120 с.