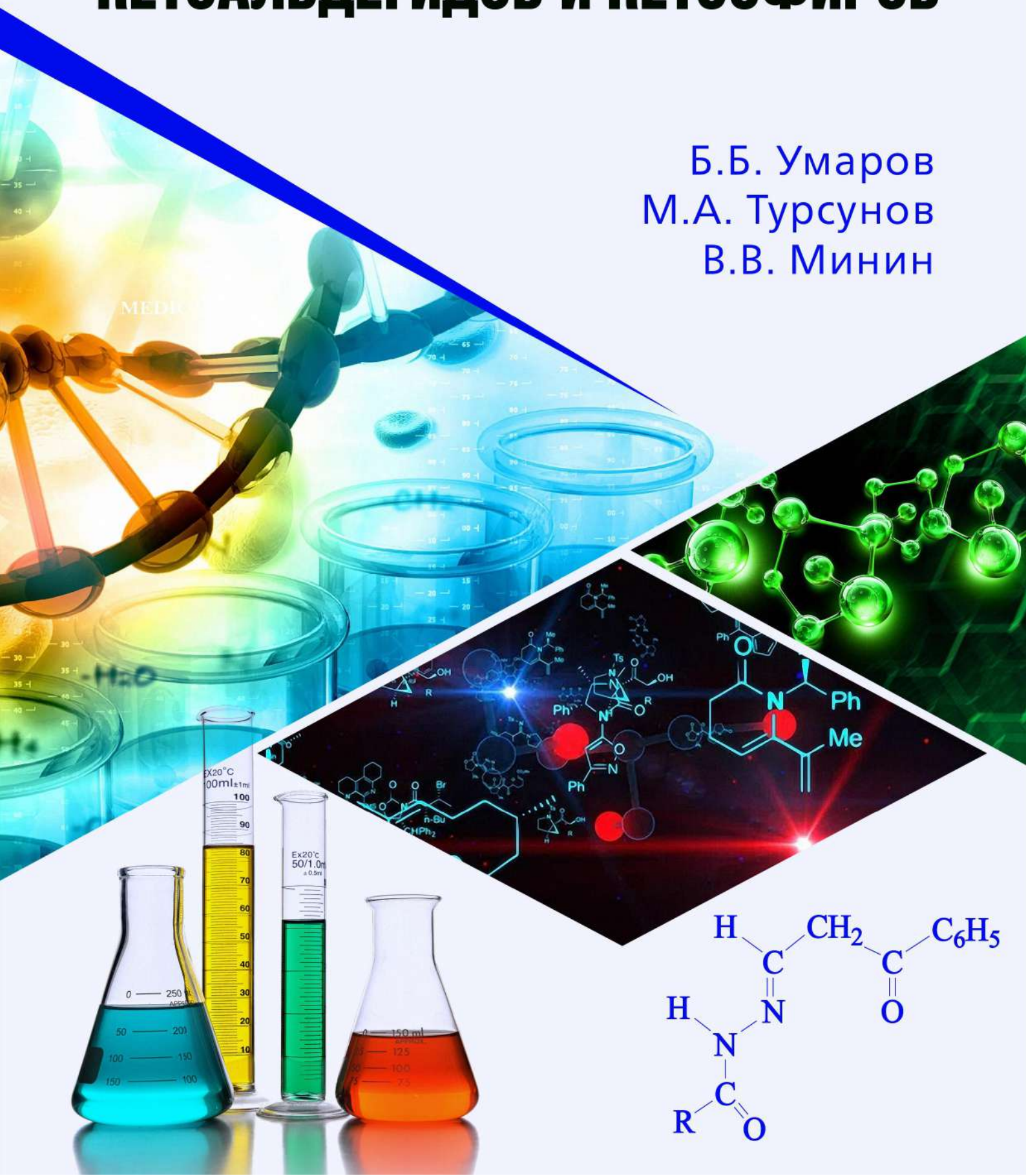


Б.Б. Умаров
М.А. Турсунов
В.В. Минин

Б.Б. Умаров
М.А. Турсунов
В.В. Минин



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Бухарский государственный университет
кафедра химии

Б.Б. Умаров, М.А. Турсунов, В.В. Минин

**КОМПЛЕКСЫ С ПРОИЗВОДНЫМИ
КЕТОАЛЬДЕГИДОВ И КЕТОЭФИРОВ**

Ташкент
“Нишон ношир”
2016

УДК: 661.727

КБК: 24.23

У 52

Умаров Б.Б.

Комплексы с производными кетоальдегидов и кетозэфиров: монография / Б.Б. Умаров, М.А. Турсунов, В.В. Минин.- Ташкент: Нишон ношир, 2016. -350 с.

ББК 24.23

Ответственный редактор:

акад. Н.А. Парпиев

Рецензенты:

*д.х.н., проф. Х.Б. Дустов, д.т.н., проф. М.Р. Амонов,
к.т.н., доц. В.Н. Ахмедов,*

В монографии изложены основные результаты синтеза новых органических лигандов на основе ацил- и ароилгидразонов жирно-ароматических кетоальдегидов, кетозэфиров ароматических орто-оксикарбонильных соединений, а также их комплексных соединений с рядом переходных металлов и исследования современными физико-химическими методами (УФ-, ИК-, ЯМР-, ЭПР спектроскопия, кондуктометрия, РСА магнетохимии.). Обсуждается геометрическая и конфигурационная изомерия лигандов, электронные, стерические факторы различных терминальных заместителей на комплексообразующие свойства лигандов.

Для специалистов в области химии органических, неорганических и координационных соединений, а также для преподавателей, студентов и соискателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Узбекского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф7-20)

ISBN: 978-9943-378-74-2

© Нишон ношир, 2016

© Б.Б. Умаров, М.А. Турсунов, В.В. Минин, 2016

РАЗЛИЧНЫЕ ЕДИНИЦЫ ЭНЕРГИИ

см^{-1}	эрг	эВ	кТ при 1 К	МГц
1	$1,9682 \cdot 10^{-16}$	$1,2308 \cdot 10^{-4}$	1,4388	$2,9979 \cdot 10^4$
$5,0348 \cdot 10^{15}$	1	$6,2420 \cdot 10^{11}$	$7,2440 \cdot 10^{15}$	$1,509 \cdot 10^{20}$
8066,0	$1,6030 \cdot 10^{-12}$	1	11605	$2,4181 \cdot 10^8$
0,69504	$1,3805 \cdot 10^{-16}$	$8,6169 \cdot 10^{-5}$	1	$2,0837 \cdot 10^4$
$3,3356 \cdot 10^{-5}$	$6,6252 \cdot 10^{-21}$	$4,1355 \cdot 10^{-9}$	$4,7993 \cdot 10^{-5}$	1

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

Скорость света	$c = 2,99793 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$
Масса электрона	$m = 9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ г}$
Заряд электрона	$e = 4,80286 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ}$
Постоянная Планка	$\hbar = h/2\pi = 1,05443 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$
Постоянная Больцмана	$k = 1,38044 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} = 0,69504 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$
Число Авогадро	$N = 6,0249 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль}$
Боровский радиус	$a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,52916 \cdot 10^{-8} \text{ см}$
Магнетон Бора	$\mu_B: \beta_e(\beta) = e\hbar/2mc = 0,92731 \cdot 10^{-20} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1} =$ $= 4,6686 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}$
Ядерный магнетон	$\beta_n = e\hbar/2Mc = 0,50504 \cdot 10^{-23} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1} =$ $= 0,356 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}$
g-фактор электрона	$g_e = 2,002322$
g-фактор протона	$g_p = 5,585486$
Отношение магнитных моментов электрона и протона	$g_e\beta_e/g_p\beta_n = 658,229$ $\beta_e^2/R^3 = 0,428 \text{ см}^{-1}/\text{А}^3$
Резонансная длина волны ЭПР для электрона в поле 10 000 Гс	$\lambda = 1,0697 \text{ см}$

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Обозначение	Названия	Ед.измерен.
ν_s	Симметричные частоты валентного колебания	см^{-1}
ν_{as}	Антисимметричные частоты валентные колебания	см^{-1}
δ	Химические сдвиги сигналов в спектроскопии ЯМР	м.д.
$S = 1/2$	Спиновое значение электрона.	
β	Магнетон Бора.	
$I_{Cu}=3/2$	Спиновое значение ядра атома меди.	
$I_N=1$	Спиновое значение ядра атома азота.	
g-фактор,	Безразмерная величина, отношение магнитного	

g-тензор	момента волны электрона к угловому моменту (называется также <i>фактором Линде</i>).	
g_{Cu}	g-фактор для иона меди(II)	
a, A	Тензоры или константы СТС	
a_{Cu}	Сверхтонкая структура (СТС) для иона меди(II) (взаимодействие между спинами ядра и неспаренным электроном атома меди).	э., см ⁻¹
a_N	Дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) между спинами ядром атома азота и неспаренного электрона.	э.
α_{Cu}^2	Степень ковалентности связи медь-лиганд	
$(\alpha^1)^2$	Степень делокализации неспаренного электрона парамагнитной частицы в атомной орбитали лиганда.	
Φ_{B1g}	Волновая функция неспаренного электрона в молекулярном орбитале.	
B1g	Молекулярные орбитали	

Сокр.	Наименование	Сокр.	Наименование
Ac	ацетил	ДМФА	N,N-диметилформамид
Насас	ацетилацетон	ДМСО	диметилсульфоксид
асас ⁻	анион ацетилацетона	Py	пиридин
hfacac	гексафторацетилацетон	Pip	пиперидин
ГДВФ	Гейзенберг – Дирак – Ван-Флек	ИК	инфракрасная спектроскопия
ГМДС	Гексаметилдисилан	УФ	ультрафиолетовая спектроскопия
en	этилендиамин	ЯМР	ядерный магнитный резонанс
TMC	тетраметилсилан	ПМР	протонно-магнитный резонанс
Alk	алкил	м.д.	миллионная доля
Ar	арил	ССВ	спин-спиновое взаимодействие
BMBC	внутримолекулярная водородная связь	КССВ	константа спин-спинового взаимодействия
MMBC	межмолекулярная водородная связь	РСА	рентгеноструктурный анализ
ГЖХ	газо-жидкостная хроматография	ЭСДО	электронный спектр диффузного отражения
ТСХ	тонкослойная хроматография	ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
Et	этил	ДФПГ	дифенилпикрилгидразил-радикал
Me	метил	СГ	спиновый гамильтониан
Pr	пропил	СТВ	сверхтонкое взаимодействие
i-Pr	изопропил	СТС	сверхтонкая структура
Ph	фенил	ТС	тонкая структура
sec-Bu	<i>втор</i> -бутил	СТР	сверхтонкое расщепление
t-Bu	<i>трет</i> -бутил	ДСТС	дополнительная СТС
L	лиганд	ТГФ	тетрагидрофуран
MeO	метокси (–OCH ₃)	Т плав.	температура плавления
M	металл	Т кип.	температура кипения
PЗЭ	редкоземельные элементы	ЩЗЭ	щелочноземельные элементы
PЗМ	редкоземельные металлы	ЕI	электрофил
N	нуклеофил		

ВВЕДЕНИЕ

Ускоряющееся развитие мирового научно-технического прогресса, отраслей экономики, особенно промышленного производства, решение экологических проблем производство конкурентоспособной и экологически чистой продукции всё больше превращает использование современных технологий в актуальную задачу. Синтез и изучения строения и свойств комплексов переходных металлов новыми органическими лигандами является перспективным направлением неорганической химии с исключительно большим теоретическим и практическим интересом. Известно, что 1,3-дикарбонильные соединения широко применяются в органическом синтезе для получения ациклических карбо- и гетероциклических структур [1-7]. Использование 1,3-дикарбонильных соединений, в виде кетоальдегидов и кетоэфиров, позволило вводить в целевые соединения альдегидную и сложноэфирную группу. Поскольку в то же время они являются несимметричными 1,3-дieleктрофилами, реакции с нуклеофильными реагентами могут завершаться образованием региоизомеров. Это было продемонстрировано на примере взаимодействия последних с первичными аминами. Региоизомерные производные, полученные на основе нуклеофилов вида $R-NH_2$, являются потенциально таутомерными системами. Однако, данные о таутомерии азотистых производных кетоальдегидов и кетоэфиров носят отрывочный и противоречивый характер. Выявление способности продуктов конденсации к различным типам таутомерии, изучение закономерностей этих превращений необходимо для правильной интерпретации их физико-химических свойств, объяснения и предсказания реакционной способности.

Для азотистых производных дикарбонильных соединений равновесие, если оно наблюдается, включает только кетоиминную и кетонаминную формы. Именно в кетонаминной форме существует подавляющее большинство известных продуктов конденсации дикарбонильных соединений с

первичными аминами. В зависимости от природы дополнительной нуклеофильной функции, вероятно присутствие и иминоенольной формы.

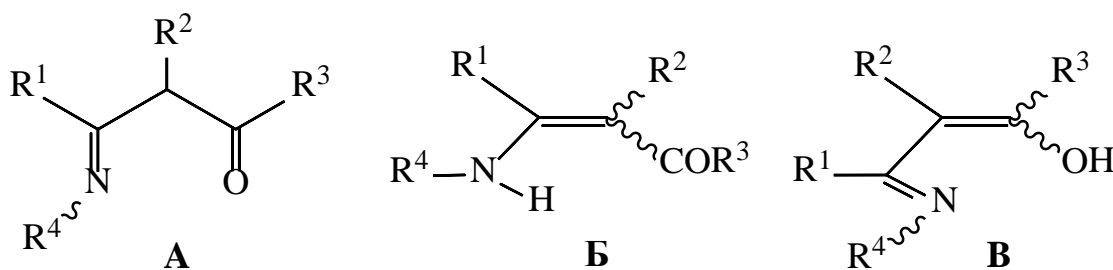
В монографии обобщены работы ряда авторов по выявлению способности продуктов конденсации к различным типам таутомерии, изучение закономерностей этих превращений, которое необходимо для правильной интерпретации их физико-химических, комплексообразующих свойств, объяснения и предсказания реакционной способности. Каскад этих исследований заключается в умелом применении современных физико-химических и квантово-химических методов исследований для изучения электронного и пространственного строения молекул комплексов и установление следственной связи ***“состав-структура-свойство”*** в достаточно сложных химических соединениях. Результаты исследований по созданию новых видов лигандов и комплексных соединений, физико-химических особенностей их получения и свойств позволяет создать материалы с необходимыми комплексами свойств [8-16]. Поэтому отечественные и зарубежные исследователи всё чаще сочетают такие методы исследования, как термогравиметрический и элементный анализ, кондуктометрия, магнетохимия, ИК-, УФ-, ЯМР ^1H - и ^{13}C -, ЭПР спектроскопия, РСА, квантово-химические расчеты.

ГЛАВА I. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛГИДРАЗОНОВ

КЕТОАЛЬДЕГИДОВ

1.1. Прототропное равновесие в ряду азотистых производных 1,3-дикарбонильных соединений

Для продуктов взаимодействия β -дикарбонильных соединений с азотсодержащими реагентами, не имеющими в своем составе дополнительной нуклеофильной функции, вероятны три таутомерные формы – кетоиминная А, сопряженные кетонаминная Б и иминоенольная В (Схема 1).



Кетонаминный (Б) и иминоенольный (В) таутомеры обладают сходными системами сопряжения, однако в случае таутомера (В) ее образование означает появление положительного заряда на атоме кислорода и отрицательного на атоме азота, что мало совместимо с их относительной электроотрицательностью [2,4-7].

Для азотистых производных дикарбонильных соединений равновесие, если оно наблюдается, включает только формы А и Б. Они имеют внутренне присущую им тенденцию находится в сопряженной кетонаминной форме Б; именно в ней существует подавляющее большинство известных продуктов конденсации дикарбонильных соединений с первичными аминами [17]. Появление равновесия достигается стабилизацией формы А, например, использованием заместителя при атоме азота, способного вступать в сопряжение со связью $C=N$. Так, в виде таутомерных смесей часто существуют N,N-дизамещенные гидразоны дикарбонильных соединений, где

реализуется р-π-сопряжение в гидразонном фрагменте [18-20]. Стабильность кетоенаминного таутомера Б определяется наличием системы р-π-π-сопряжения, включающего неподеленную пару электронов атома азота, связи C=C и C=O. Для максимального осуществления электронных взаимодействий необходимо строго определенное пространственное расположение участвующих в сопряжение элементов. Поэтому увеличением объема заместителей можно добиться такого сближения энергетических уровней формы А и Б, что первая окажется конкурентоспособной. Используя стабилизацию формы А с помощью электронных взаимодействий или дестабилизацию формы Б увеличением стерических взаимодействий между заместителями, можно достичь истинного таутомерного равновесия для азотистых производных дикарбонильных соединений любого класса (будь, это альдо- или кето-эфиры, кетоальдегиды или дикетоны) и на этой основе выявить закономерности кетоимин-кетоенаминного равновесия А и Б (имин-енаминного).

Было показано, что введение донорных заместителей в ароматические кольца в различном положении дикарбонильного фрагмента благоприятствует иминному таутомеру А, в N-ароматическое ядро – таутомеру Б [21].

Введение π-акцепторных заместителей, например сложноэфирной или ацильной группы, в α-положение при атоме углерода карбонильной группы вызывает смещение равновесия в сторону сопряженной формы В [18,22-26]. Влияние подобного заместителя у связи C=N зависит от природы заместителя при атоме азота (R^4). Если в качестве последнего выступает алкильная или арильная группа, то введение электроноакцепторного заместителя R^1 благоприятствует таутомеру Б [23,24]. Когда заместитель при атоме азота-N,N-дизамещенная группа (речь идет о гидразонах дикарбонильных соединений), замена алкильной или арильной группы R^1 на π-акцепторную сдвигает равновесие в сторону таутомера А.

π -электронодонорные заместители при связях C=N и C=O дикарбонильной части, способные выступать в сопряжение с кратными связями, вызывают смещение равновесия в сторону таутомера А (Схема 2).

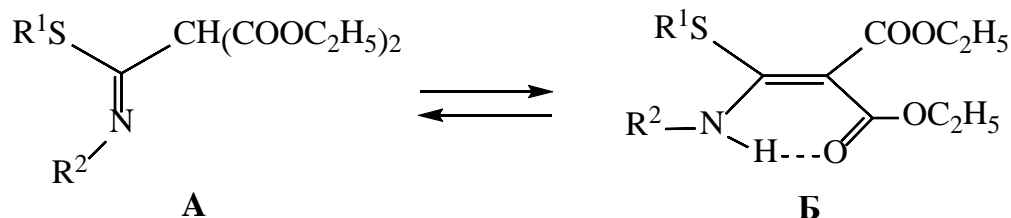


Схема 2

Так, приведенные выше S,N-кетен-ацетали, которые можно рассматривать как азотистые производные дикарбонильных соединений вида RSCO-CH(COOEt)₂, существует как смеси иминной и енаминной форм [27]. Соответствующие производные ацетоуксусного и тем более ацетилмалонового эфиров имеют енаминное строение [17].

Появление π -донорного заместителя при атоме азота, как это многократно показано на примере N,N-дизамещенных гидразонов дикарбонильных соединений, благоприятствует иминному таутомеру. Стабилизация иминной формы дизамещенных гидразонов связана с электронным взаимодействием внутри гидразонного фрагмента. Это взаимодействие требует определенного конформационного построения относительно связи N-N. Переход от N,N-диметилгидразонов дикарбонильных соединений к гидразонам с более объемистыми заместителями при втором атоме азота, например, к диизопропилгидразонам, всегда приводит к уменьшению доли линейного таутомера А [26,28,33-35]. В ряду N-метил-N-ароилгидразонов дикарбонильных соединений направление сдвига таутомерного равновесия при изменении электронных свойств заместителя X в N-ароматическом ядре зависит от структуры группировки при связи C=N. Если в качестве заместителя R¹ выступает атом водорода или алкильная группа, то донорные заместители в N-ароматическом ядре вызывают сдвиг в сторону енаминного таутомера Б. Когда заместителем при связи C=N является сильная π - или σ -электроно-

акцепторная группировка (сложноэфирная или трифторметильная), тогда введение донорных заместителей в бензольное кольцо смещает равновесие в пользу иминной формы (Схема 3) [28,36].

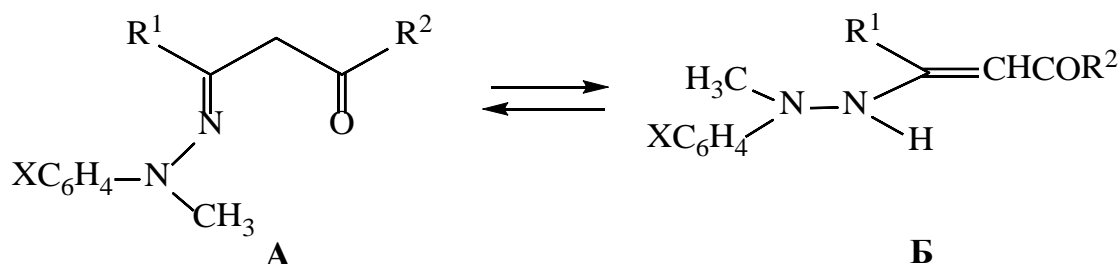


Схема 3

N-ацилгидразоны дикарбонильных соединений показывают ещё более выраженную тенденцию к существованию в иминной форме. В данном случае эта форма стабилизируется системой π -р- π -сопряжение с участием $\text{C}=\text{N}$, неподеленной пары электронов второго атома азота и связи $\text{C}=\text{O}$ ацильной группы [29]. Как показывает пример N-ароилгидразонов метилового эфира ацетоуксусной кислоты, введение акцепторного заместителя в ароматическое ядро, увеличивающее интенсивность указанного сопряжения в небольшой степени, но вся же способствует иминному таутомеру А (Схема 4) [30].

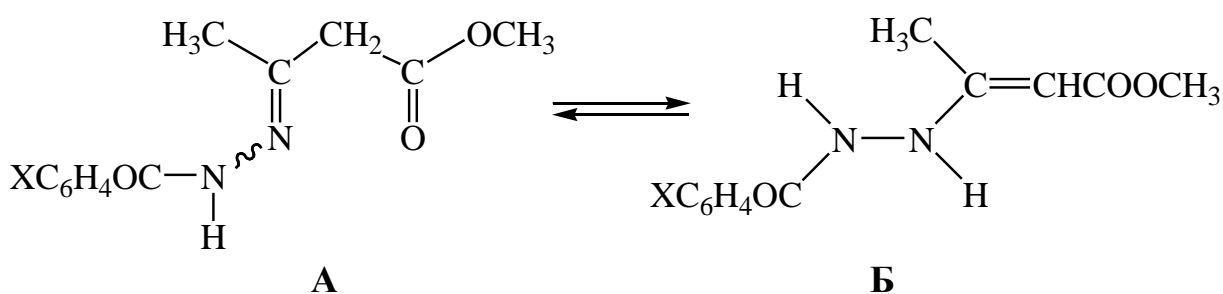


Схема 4

Доля енаминной формы Б возрастает только при увеличении объема у атома углерода карбонильной функции при отсутствии α -заместителя. Во всех остальных случаях увеличение объема заместителя приводит к падению доли таутомера Б. Вполне ожидаема высокая чувствительность сопряженной формы Б, так как изменение его объема затрагивает взаимодействие относительно связи $\text{C}=\text{C}$. Увеличением объема концевых заместителей дикар-

бонильной компоненты и заместителя при атоме азота, включенных во взаимодействие относительно формально простых связей $N-C_{sp}^2$ и $C_{sp}^2-C_{sp}^2$, можно вызывать практически полное исчезновение таутомера Б [22,31,33,35].

На положение таутомерного равновесия оказывают влияние и некоторые специфические взаимодействия между имеющимися заместителями. Так, продукты конденсации кетоэфиров с аминоспиртами показывают большую склонность к существованию в иминной форме А, чем продукты конденсации с изостерическими первичными аминами [37]. Здесь одним из факторов, благоприятствующих таутомеру А, является образование внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между группой ОН аминного фрагмента и связью $C=N$ (Схема 5).

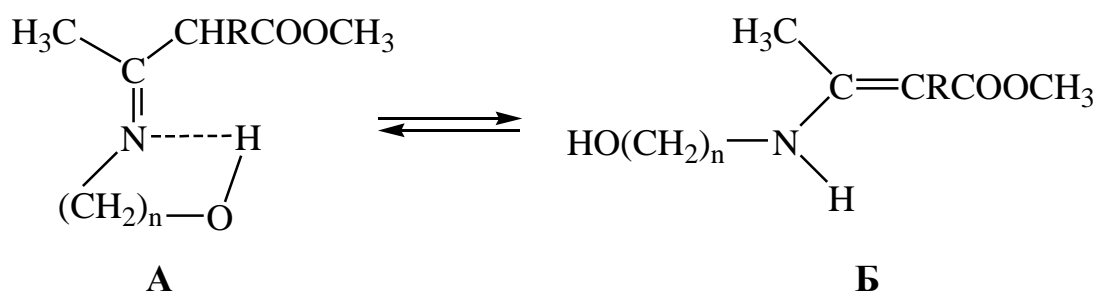


Схема 5

Итак, конкурентная способность иминной формы А возрастает при введении π -донорных заместителей при атомах углерода связей $C=N$ и $C=O$, при увеличении объема заместителя в α - и β -положениях дикарбонильной компоненты и особенно при связи $C=O$. Азотистые реагенты по степени вероятности появления иминной формы А в их продуктах взаимодействия с дикарбонильными соединениями могут быть расположены в следующий ряд:



Продукты взаимодействия с аммиаком существуют исключительно в енаминной форме Б, производные с О-алкил(арил)гидроксиламинами имеют иминное строение А независимо от структуры дикарбонильного соединения и природы растворителя [36,38]. Для продуктов реакции дикарбонильных

соединений с другими из перечисленных реагентов таутомерное равновесие вполне может быть реализовано.

В продолжение обсуждений ученые поставили перед собой задачу, выяснить насколько закономерности, выявленные при изучении реакций перфторалкилсодержащих 1,3-дикетонов с ацилгидразинами могут быть перенесены на взаимодействие этих нуклеофилов с 1,3-дикетонами, а именно, эфирами ацилпировиноградных кислот, также имеющих в своем составе сильный электроноакцепторный заместитель – алкоксикарбонильную группу, но отличающийся от перфторалкильного прежде всего меньшим эффективным объемом и несколько меньшими электронными свойствами ($\Delta G^\circ(\text{CF}_3)=2,1$ ккал/моль, $\Delta G^\circ(\text{COOC}_2\text{H}_5)=1,20$ ккал/моль где ΔG° – свободная конформационная энергия заместителей циклогексана: $\sigma_1(\text{CF}_3)=0,402$; $\sigma_1(\text{COOC}_2\text{H}_5)=0,30$) [1-9,17-26].

1.2. Таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов

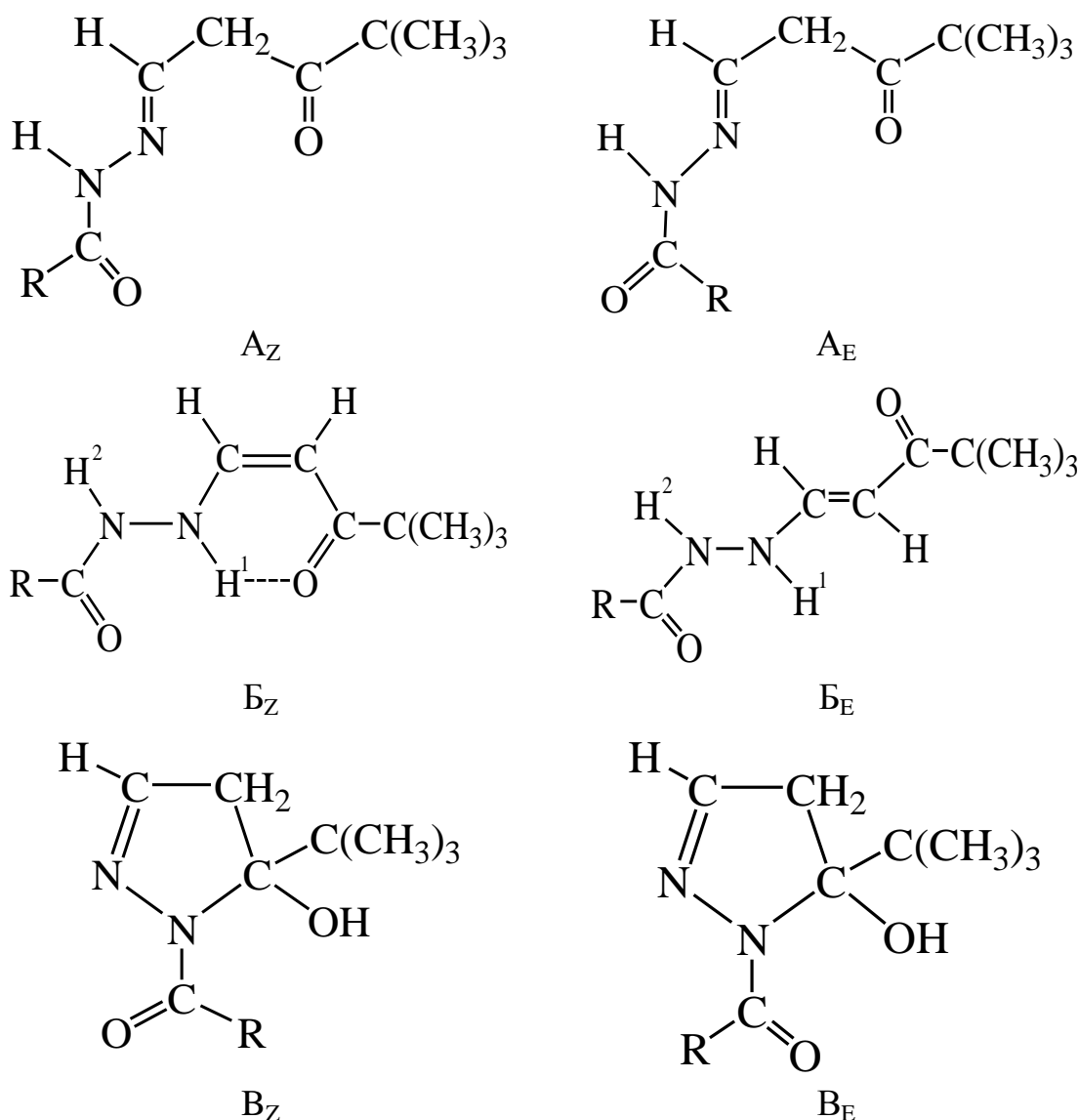
β -дикарбонильные соединения с их классическим кето-енольным равновесием являются давними лидерами среди таутомерных систем. В последние годы внимание ученых было сосредоточено на выяснение условий появления *транс*-енольной формы, на внутрixelатном енол-енольном равновесии, на проблемах ацилотропии О-ацильных производных енольных форм β -дикарбонильных соединений. Группа $-\text{CH}_2-$, заключенная между окисленными атомами углерода, обладает высокой подвижностью Н-атомов и свойствами СН-кислоты. Для ацилгидразонов смешанных β -дикарбонильных соединений, $\text{RCOCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$, характерно существование кольчаточного равновесия, в котором циклический таутомер представлен 5-гидроксипиразолиновой формой, а в качестве открытого таутомера выступает гидразонная или енгидразинная формы в совокупности [50-56].

Изучение закономерностей этих превращений необходимо для научной интерпретации их физико-химических свойств.

В продолжение этих работ для дальнейшего выявления факторов, определяющих положение указанного кольчато-цепного равновесия, были изучены продукты конденсации ацилгидразидов с такими β -кетальдегидами как формилпинаколин, бензоилуксусный альдегид и другие ароилуксусные альдегиды [21,22,39,40]. В случае формилпинаколина объемная *трет.*-бутильная группировка, по мнению этих ученых, должна была гарантировать протекание реакции по карбонильной группе, смежной с концевым заместителем Н, действительно в этом случае было отмечено, что конденсация протекает по альдегидной С=О-группе. Продукты конденсации формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида с азотсодержащими нуклеофильными реагентами в зависимости от электронной природы заместителей и их стерических факторов могут существовать, согласно данным спектроскопии ПМР [33,34,41], в трех (А,Б,В) таутомерной формах.

1.2.1. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина

Ацилгидразоны β -кетальдегидов в растворах существуют в виде таутомерной смеси, состав которых определяется структурой заместителя в ацильной части и природой применяемого растворителя [30,32,34,38,41-44]. Как правило, за редким исключением, производные *мета*- и *пара*-замещенных ароилгидразонов β -кетальдегидов не показывают склонности к таутомерным переходам. Поэтому получить комплексные соединения переходных металлов с такими лигандами было весьма интересно с точки зрения фиксирования их определенных таутомерных форм ионом металла [32,34,38,41-43]. Для выяснения способности ацилгидразонов класса β -кетальдегидов к определенным таутомерным превращениям были изучены строения синтезированных продуктов конденсации формилпинаколина с гидразидами алифатических и ароматических кислот [34,38,41-43]:



I

$R = H$ (H_2L^1), CH_3 (H_2L^2), C_2H_5 (H_2L^3), $CH(CH_3)_2$ (H_2L^4), $C(CH_3)_3$ (H_2L^5).
 $R = C_6H_4-X-4$: $X = H$ (H_2L^6), $n-CH_3O$ (H_2L^7), $n-N(CH_3)_2$ (H_2L^8), $m-NO_2$ (H_2L^9), $n-NO_2$ (H_2L^{10}).

Схема 6.

Для определения строения продуктов конденсации ацилгидразидов с формилпинаколином по альдегидной функции, в кристаллическом состоянии можно судить по ИК спектрам в прессованной таблетке KBr, суспензий веществ в вазелиновом масле и спектрам ПМР, снятым непосредственно после приготовления образцов, когда возможные таутомерные переходы не успели осуществляться [21,22,32,39]. Судя по спектрам ПМР соединение (H_2L^1) – продукт конденсации формилпинаколина с гидразидом муравьиной

кислоты имеет циклическое 5-гидроксипиразолиновое строение (В), соединения (H_2L^2 , H_2L^6 , H_2L^9 , H_2L^{10}) – гидразонное (А), соединения (H_2L^7 - H_2L^8) – Е-енгидразинное (Б_Е) строение; соединения (H_2L^3 - H_2L^5) выделяются как смеси гидразонной (А) и Е-енгидразинной (Б_Е) форм (табл. 1).

В растворах ацилгидразоны формилпинаколина – таутомерные смеси, состав которых определяется структурой заместителя в ацильной части и природой применяемого растворителя. Так в растворе $CDCl_3$ соединения (H_2L^1 - H_2L^3) находятся как смеси гидразонной (А) и циклической (В) форм, причем доля гидроксипиразолиновой формы (В) падает при увеличении объема заместителя в ацильной части. Например, соединение (H_2L^4) в растворе существует как смесь трех таутомеров (А), (Б) и (В); соединение (H_2L^5) смесь гидразонной (А) и енгидразинной (Б) форм (табл. 1). Это означает, что наиболее чувствительной к стерическим требованиям N-ацильного заместителя является 5-гидроксипиразолиновая форма (В), наименее чувствительной – енгидразинная форма (Б). Стабильность енгидразинной формы (Б) определяется прежде всего системой p - π - π -сопряжения, включающей неподеленную пару электронов первого атома азота, связи $C=C$ и $C=O$. Варьирование N-ацильного заместителя, происходящее на периферии молекулы, практически не затрагивает указанную систему сопряжения. Гидразонная (А) и 5-гидроксипиразолиновая (В) формы обладают системой π - p - π -сопряжения, включающей связь $C=N$, неподеленную пару электронов второго атома азота и связь $C-O$ ацильного радикала. Увеличение объема N-ацильного заместителя, здесь непосредственно примыкающего к системе сопряжения, должно препятствовать достижению наиболее благоприятного конформационного построения участвующих в сопряжении элементов. Наличие цикла с его фиксированным расположением атомов в свою очередь обуславливает большую стерическую жесткость 5-гидроксипиразолиновой системы (В) по сравнению с гидразонной (А). Введение *трет.*-бутильного заместителя (соединение H_2L^5 , табл. 1) исключает из равновесия

циклическую форму (В) и приводит к появлению значительных количеств энгидразинного таутомера (Б) [29,35,40-47].

Итак, в серии соединений ($H_2L^1-H_2L^5$) при варьировании структуры заместителя в N-ацильной части двойное кольчато-цепное равновесие между гидразонной (А) и циклической (В) формами (соединения $H_2L^1-H_2L^5$) через тройное кольчато-цепное равновесие (соединения H_2L^4) трансформируется снова в двойное равновесие, но уже между линейными гидразонной (А) и энгидразинной (Б) формами (соединения H_2L^5 , табл. 1).

Переход к сильноосновным растворителям, таким как пиридин- d_5 и ДМСО- d_6 благоприятствует открытым таутомерам, прежде всего энгидразинной форме (Б). В пиридине- d_5 соединение (H_2L^1) по прежнему – смесь гидразонной (А) и циклической (В) форм, но доля последней снижается на 15–20 %. В случае соединений (H_2L^2 и H_2L^3) в дополнение к формам (А) и (В) появляется энгидразинная форма (Б) в основном за счет циклического таутомера (В), соединение (H_2L^4), как и в $CDCl_3$, – таутомерная смесь всех трех форм, но доля циклической формы (В) составляет несколько процентов. Надежная количественная оценка таутомерного состава в пиридине- d_5 невозможна из-за плохой растворимости образцов. В ДМСО- d_6 (табл. 2) кольчатая форма (В) сохраняется только в случае соединения (H_2L^1), к формам (А) и (В) здесь присоединяется энгидразинная форма (Б).

Таблица 1.

Спектры ПМР ^{а)} и таутомерный состав ацилгидразонов формилпинаколина (H₂L¹–H₂L¹⁰)
при комнатной температуре, 10 % -ные растворы CDCl₃, (δ, м.д.)

Соединение	Форма (A _Z)		Форма (A _E)		Форма (B _Z)			Форма (B)		A _Z , %	A _E , %	B _Z , %	B, %
	CH ₂ ^{б)}	NH	CH ₂ ^{в)}	NH	C=CH ^{г)}	NH ¹	NH ²	CH ₂ ^{д)}	OH				
H ₂ L ¹	3,60	е)	3,51	10,28	–	–	–	2,93	5,23	6	25	–	60
H ₂ L ²	3,58	10,26	3,48	10,11	–	–	–	2,80; 3,15	5,99	23	50	–	27
H ₂ L ³	3,60	10,09	3,49	10,09	–	–	–	2,88; 3,10	6,05	26	53	–	21
H ₂ L ⁴	3,63	10,09	3,53	10,00	5,32	9,92	9,60	2,89; 3,11	6,12	39	41	5	15
H ₂ L ⁵	3,61	9,56	–	–	5,24 ^{ж)}	10,47	10,35	–	–	68	–	32 ^{з)}	–
H ₂ L ^{6 и)}	3,52	10,79	–	–	5,21	–	–	–	–	87	–	13	–
H ₂ L ^{7 и)}	3,53	10,72	–	–	5,20	–	–	–	–	87	–	13	–
H ₂ L ^{8 и)}	3,54	10,71	–	–	5,20	–	–	–	–	85	–	15	–
H ₂ L ^{9 и)}	3,55	10,89	–	–	5,24	–	–	–	–	89	–	11	–
H ₂ L ^{10 к)}	3,56	11,00	–	–	5,27	–	–	–	–	91 ^{л)}	–	9 ^{л)}	–

Продолжение таблицы 1.

Примечание. ^{а)} Не приведены сигналы протона при связи C=N, протонов *трет.*-бутильной группы и протонов N-ацильного заместителя. ^{б)} Дублет J 5,5 Гц. ^{в)} Дублет J 5,5 Гц. ^{г)} Дублет J 7,5–8,0 Гц.. ^{д)} АВ-часть АВХ-системы, J_{AB} 19,0 Гц, J_{AX}=J_{BX} 1,5–2,0 Гц. ^{е)} Сигнал NH не может быть надежно выявлен из-за малого содержания формы (A_Z). ^{ж)} Енгидразинная форма – смесь Z- и E-изомеров; E-изомер δ_{CH} 5,39д (J 13,0 Гц.), δ_{NH}¹ 8,55, δ_{NH}² 9,11 м.д. ^{з)} Енгидразинная форма – смесь Z- и E-изомеров [Z] : [E] = 2 : 1. ^{и)} Сигнал NH¹ и NH² не могут быть надежно выявлены из-за малого содержания формы (B_Z). ^{к)} Смесь A_Z-гидразонной, Z-енгидразинной и 5-гидроксипиразолиновой форм. 5-гидроксипиразолиновая форма (B): δ_{CH2} 2,93, 3,15 (АВ-часть АВХ-системы, J_{AB} 19,0 Гц, J_{AX}=J_{BX} 1,5 Гц), δ_{OH} 6,93 м.д. Содержание формы (B) не более 5 %.. ^{л)} Приведено относительное содержание гидразонной (A_Z) и енгидразинной (B_Z) форм.

Все остальные соединения (H_2L^2 - H_2L^5) – таутомерные смеси открытых форм (А) и (Б). Данные, полученные для растворов в ДМСО- d_6 , особенно четко показывают более высокую чувствительность гидразонной формы (А) к стерическим требованиям N-ацильного заместителя по сравнению с енгидразинной формой (Б).

Соединения (H_2L^2 и H_2L^3) – пример того, как уже сменой растворителя в ДМСО- d_6 (табл. 1 и 2) был осуществлен переход от двойного равновесия между формами (А) и (Б). Соединения (H_2L^1 и H_2L^4), в свою очередь, пример того, как для близкородственных соединений одна и та же смена растворителей в одном случае (соединение H_2L^1) усложняет таутомерное равновесие: в растворе $CDCl_3$ – формы (А) и (Б), в ДМСО- d_6 – формы (А), (Б) и (В), в другом случае (соединение H_2L^4) упрощает его: в $CDCl_3$ – формы (А), (Б) и (В), в ДМСО- d_6 – формы (А) и (Б).

Спектроскопия ПМР позволяет сделать определенные выводы о пространственном строении участвующих в равновесии таутомерных форм. В спектрах ПМР растворов соединений (H_2L^1 - H_2L^4) наблюдается удвоение сигналов гидразонной формы (табл. 1 и 2), причем относительная интенсивность сигналов не меняется во времени, указывая на быстрое установление равновесия между пространственными изомерами. Ацилгидразоны альдегидов имеют Е-конфигурацию, показывая Z',E' -конформационное равновесие относительно амидной связи $N-C_{sp^2}$ [49-51]. В случае соединений (H_2L^1 - H_2L^4) мы, очевидно, также встречаемся с Z',E' -конформационным равновесием при Е-конфигурационным построении. В пользу этого говорит и отмеченное выше быстрое установление равновесия между стерическими изомерами гидразонной формы. Гидразоны, как известно, характеризуются высокой конфигурационной стабильностью и медленным установлением равновесия между геометрическими изомерами [51,52]. Более чувствительным к стерическим требованиям N-ацильного заместителя должен быть E' -изомер ($A_{E'}$). В соответствии с этим высокопольный сигнал α -метиленовых

протонов, относительная интенсивность которого падает при увеличении объема заместителя в N-ацильной части, следует отнести E'-изомеру, а низкопольный сигнал соответствует Z'-изомеру ($A_{Z'}$). Введение *трет.*-бутильного заместителя (соединение H_2L^5) приводит к полному преобладанию Z'-изомера.

Енгидразинный таутомер соединений (H_2L^1 - H_2L^5) в растворе $Pu-d_5$ и ДМСО- d_6 представлен двумя стереоизмерами, отличающимися конфигурацией относительно C=C-связи (табл. 3) В $Pu-d_5$ с качественной точки зрения преобладающей является Z-конфигурация (B_Z), в ДМСО- d_6 доминирующим становится E-изомер (B_E). Как показывают эксперименты, при использовании таких донорно-основных растворителей как $Pu-d_5$ и ДМСО- d_6 , вполне достаточно, чтобы E-изомер, где имеются две NH функции, способные к образованию межмолекулярных водородных связей (ММВС), мог успешно конкурировать с Z-изомером, с его хелатной внутримолекулярной водородной связью (ВМВС). Более того в случае соединения H_2L^1 в ДМСО- d_6 осуществляется равновесие, включающее гидразонную форму (А), циклическую форму (В) и енгидразинную форму, представленную исключительно E-конфигурацией (B_E).

5-гидроксипиразолиновая форма (В) соединений (H_2L^1 - H_2L^4) в ПМР спектрах характеризуются одним набором сигналов (табл. 1 и 2). Сигнал протона ОН-группы смещается в область более слабых полей при увеличении объема N-ацильного заместителя. Это можно рассматривать как указание на то, что конформационное равновесие относительно амидной связи $C_{sp^2}-N$, смещено в сторону E-изомера. При таком строении возможно образование ВМВС между ОН и C=O функциями, увеличение объема N-ацильного заместителя приводит к сближению протонодонорной и протоноакцепторной функций. Это упрочняет ВМВС, что и находит свое отражение, как в смещении сигнала от протона ОН в область более слабых полей.

Продукты конденсации формилпинаколина с гидразидами ароматических кислот (H_2L^6 - H_2L^{10}) в $CDCl_3$, судя по спектрам ПМР, находятся в виде таутомерной смеси гидразонной (А) и енгидразинной (Б) форм, каждая из которых представлена одним пространственным изомером (табл. 1). Для гидразонной формы следует принять стерически более выгодную Z' -конформацию ($A_{Z'}$), енгидразинная форма обладает *цис*-конфигурацией функциональных групп с хелатной водородной связью (B_Z).

Бензоилгидразон формилпинаколина (H_2L^6), подобно приведенным выше соединениям, способен существовать в гидразонной (А), енгидразинной (Б) и 5-гидроксипиразолиновой (В) формах или представляет собой таутомерные смеси этих форм (I). Изучение строения полученного соединения H_2L^6 осуществляли с помощью совместного использования ИК- и ПМР спектроскопии. В ИК спектре лиганда H_2L^6 , снятом в таблетке KBr, в области валентных колебаний кратных связей наблюдаются полосы поглощения при 1560, 1595, 1615, 1638, 1660 и 1720 cm^{-1} (рис. 1.). Вид спектра согласуется с гидразонным строением (А) в кристаллическом состоянии. Так полоса поглощения около 1720 cm^{-1} свидетельствует о наличии несопряженной связи $C=O$, остальные полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям связи $C=O$, бензоильного заместителя, связи $C=N$ гидразонного фрагмента,

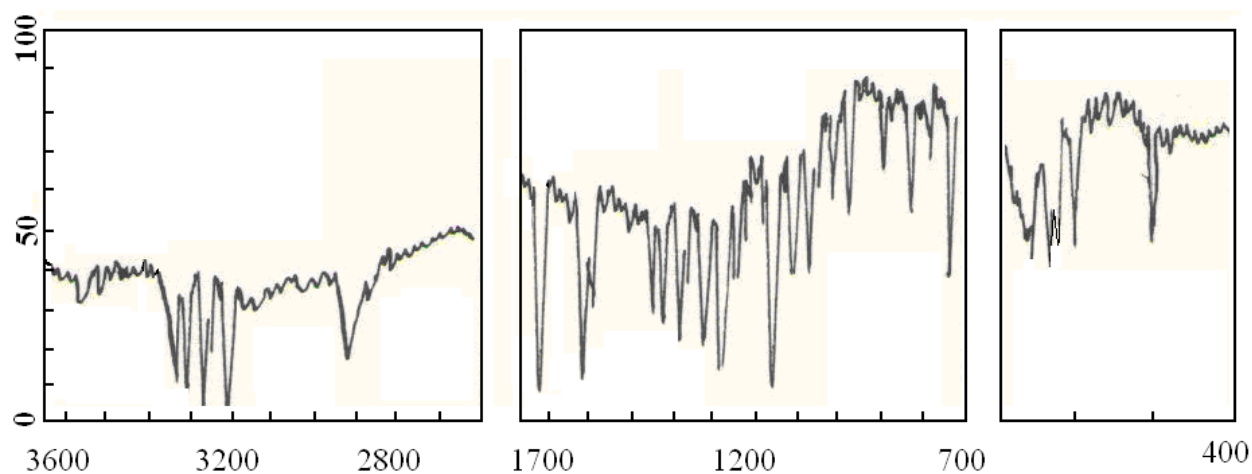


Рис. 1. ИК спектр бензоилгидразона формилпинаколина (H_2L^6) в прессованной таблетке KBr.

Таблица 2.

Спектры ПМР ^{a)} и таутомерный состав ацилгидразонов формилпинаколина (H₂L¹–H₂L¹⁰)
при комнатной температуре, 10 % растворы ДМСО-d₆, (δ, м.д.)

Соединение	Форма (A _Z)		Форма (A _E)		Форма (B _Z)			Форма (B _E)			A _Z , %	A _E , %	B _Z , %	B _E , %
	CH ₂ ^{б)}	NH	CH ₂ ^{б)}	NH	CH ^{г)}	NH ¹	NH ²	CH ^{г)}	NH ¹	NH ²				
H ₂ L ^{1 е)}	3,62	11,53	3,58	11,44	–	–	–	5,57	ж)	11,22	13	40	–	10
H ₂ L ²	3,57	11,39	3,54	11,22	5,21	10,90	10,67	5,51	9,17	10,19	15	29	16	40
H ₂ L ³	3,57	11,03	3,53	10,88	5,20	10,73	10,62	5,51	8,90	9,90	19	19	16	46
H ₂ L ⁴	3,71	11,10	3,58	10,99	5,21	10,74	10,61	5,51	8,95	9,95	14	4	22	60
H ₂ L ⁵	3,59	10,63	–	–	5,23	10,73	10,11	5,48	8,80	9,66	15	–	18	67
H ₂ L ⁶	3,65	11,02	–	–	5,28	11,65	11,11	5,64	9,16	10,61	21	–	24	55
H ₂ L ⁷	3,64	11,04	–	–	5,27	11,29	10,94	5,66	9,10	10,66	18	–	26	56
H ₂ L ⁸	3,63	11,04	–	–	5,25	11,26	10,91	5,69	9,02	10,61	16	–	29	55
H ₂ L ⁹	3,67	11,10	–	–	5,29	11,79	11,12	5,66	9,20	10,90	28	–	20	52
H ₂ L ¹⁰	3,68	11,01	–	–	5,29	11,91	11,10	5,66	9,27	11,10	32	–	16	52

Продолжение таблицы 2.

Примечание. ^{а)} Не приведены сигналы протона при связи C=N, протонов *трет.*-бутильной группы и протонов N-ацильного заместителя. ^{б)} Дублет J 5,5 Гц. ^{в)} Дублет J 5,5 Гц. ^{г)} Дублет J 8,0 Гц.. ^{д)} Дублет J 12,5-13,0 Гц.. ^{е)} Смесь Z'- и E'-гидразонных. E-енгидразинной и 5-гидроксипиразолиновой форм. 5-гидроксипиразолиновая форма (B): δ_{CH_2} 2,783, 3,24 м.д. (AB-часть ABX-системы, J_{AB} 19,5 Гц, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}}$ 1,5 Гц), δ_{OH} 6,66 м.д. Содержание формы (B) 37 %. ^{ж)} Сигнал H не выявляется из-за малого содержания формы (B_E).

полуторных связей ароматического кольца и деформационным колебаниям связи N–H. Валентным колебаниям последней связи обусловлена наблюдающаяся в спектре интенсивная полоса в области 3215 см^{-1} [35-37].

Результаты спектра ПМР также подтверждает выводы, вытекающие из данных ИК спектров. В спектре ПМР раствора H_2L^6 в CDCl_3 , снятом непосредственно после приготовления, которая отражает строение вещества в твердом состоянии, наблюдается набор сигналов соответствующей гидразонной форме, видимо, с *син*-конфигурацией (A^1) относительно связи $\text{C}=\text{N}$ (рис. 2.). При выдерживании раствора образца в его спектре возникают ещё два набора резонансных сигналов. Один из них обусловлен появлением второй гидразонной формы, конформационно изомерной первой, другой набор сигналов указывает на появление *цис*-енгидразинной формы (B^1). О её *цис*-изомерии свидетельствуют сигналы протонов связи $\text{C}=\text{C}$ с величиной КССВ $J=8,0$ Гц при δ 5,21 м.д. Положение сигналов метиленовых протонов двух гидразонных форм, ввиду различного пространственного расположения фрагментов молекулы друг относительно друга, существенно различаются. Сигналы протонов $-\text{CH}_2-$ и амидной N–H-групп для конформера *син*-формы (A^1) проявляется при δ 3,52 и 10,79 м.д., соответственно. Сигнал протонов CH_2 -группы для *анти*-конформации (A^2) резонирует при δ 3,64 м.д., а сигнал протона N–H-связи не зафиксирован из-за малого содержания формы A^2 . Судя по результатам этих сигналов речь идет о конфигурационных изомеров относительно связи $\text{C}=\text{N}$, чем о конформационных изомеров относительно амидной связи $\text{C}-\text{N}$ одного из диастереомеров, так как во втором случае сигналы α -метиленовых протонов должны характеризоваться близкими значениями химических сдвигов [29,60-61].

Через 4–5 суток вид спектров практически перестает меняться, что указывает на установление равновесия, в котором принимают участие конфигурационные изомеры гидразонной формы (A) и *цис*-енгидразинной

формы (B^1). В отличие от раствора в $CDCl_3$, в растворе $DMCO-d_6$, судя по данным ПМР спектров, устанавливается равновесие между *син*-гидразонной (A^1), а также конфигурациями *цис*-(B^1) и *транс*-(B^2)-енгидразинной формами. Появление *транс*-енгидразинной формы (B^2) является следствием ее стабилизации благодаря образованию ММВС между двумя связями N–H и молекулами основного растворителя. В *цис*-енгидразинной форме (B^1) образование хелатного цикла с ММВС фиксирует цисоидное расположение протонов относительно связи C–N между двоевязанным атомом углерода и первым атомом азота, с чем согласуется величина КССВ, равная 5,5 Гц. В *транс*-енгидразинной форме (B^2) эта константа равна 13,0 Гц, где очевидно, реализуется трансоидное конформационное построение относительно указанной связи. В растворе $Pu-d_5$ равновесие включает *син*-гидразонную форму (A^1) и энгидразинную форму (B). Сигнал протона при связи C=C энгидразинной формы имеет уширенный вид без четко выраженной мультиплетности. Скорее всего, в растворе $Pu-d_5$ реализуется энгидразинная форма – как смесь *цис*-(B^1) и *транс*-(B^2) диастереомеров, переходящих друг в друга.

Результаты количественного определения таутомерного состава (табл. 2) показывают, что введение акцепторных заместителей в ароматическое ядро ацильной части благоприятствует гидразонной (A) и 5-гидроксипиразиновой (B) формам. Это хорошо согласуется с приведенным выше предположением, что фактором, определяющим стабильность этих форм, является π - p - π -сопряжение. Электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре увеличивают акцепторную способность N-ароильной группировки как целого и соответственно увеличивает интенсивность электронного взаимодействия в системе π - p - π -сопряжения.

В пиридине- d_5 и $DMCO-d_6$ таутомерное равновесие несколько усложняется и включает E-гидразонную, Z- и E-енгидразинные формы. Из-за плохой растворимости в $Pu-d_5$ можно констатировать только, что преоблада-

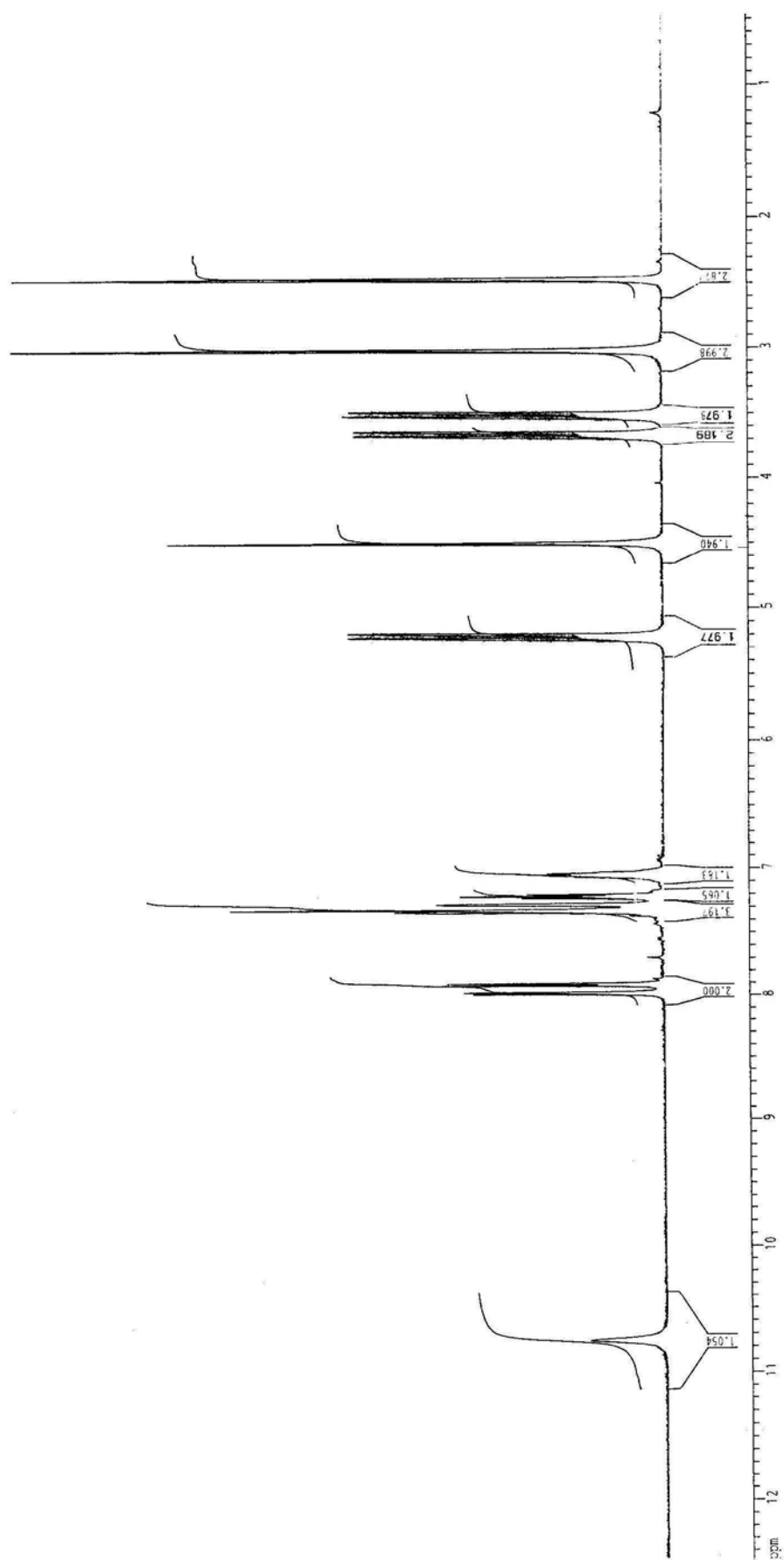


Рис. 2. Спекр ПМР бензоилгидразона формилипинаколина ($\text{H}_2\text{L}'$) в растворе CDCl_3 .

ющим является энгидразинный таутомер. В ДМСО- d_6 доля энгидразинной формы увеличивается (табл. 2), конфигурационное равновесие этой формы смещено в сторону Е-изомера (B_E). Необходимо указать, что в кристаллическом состоянии ароилгидразоны (H_2L^6 , H_2L^9 , H_2L^{10}) имеют гидразонное строение (А), ароилгидразоны (H_2L^7 и H_2L^8) несущие электронодонорные заместители в ароматическом ядре, существуют Е-энгидразинной форме (B_E), эта форма полностью исчезает при растворении в $CDCl_3$ [35-52]. Циклическая форма (В) наблюдается только в случае для соединения (H_2L^{10}), её содержание не превышает 5 %.

Проведенные исследования показывают, что в ряду ацилгидразонов β -кетоктоальдегидов мы можем встретиться с целой гаммой различных равновесий (табл. 1,2). Это парные кольчато-цепные равновесия между циклической формой (В) и гидразонной (А) или энгидразинной (Б) формой, тройное кольчато-цепное равновесие, где в качестве открытого таутомера вступает совокупность открытых форм (А) и (Б), таутомерное равновесие между линейными формами (А) и (Б), конфигурационное Z,E-равновесие внутри энгидразинной формы, конформационное равновесие относительно амидной связи для гидразонной формы [33-37,41,62].

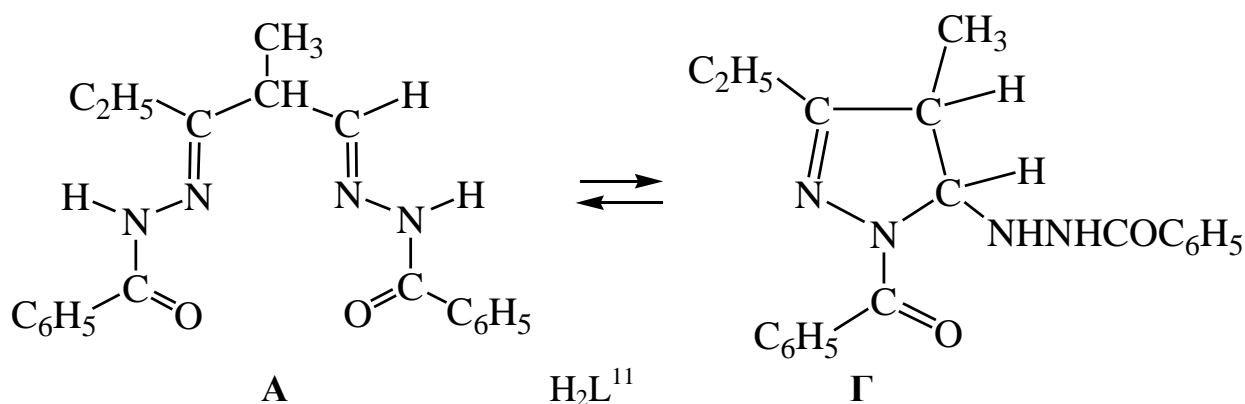
В растворах некоторых соединений мы наблюдали до пяти спектрально идентифицируемых взаимопревращающихся структур. Отметим, как наиболее характерное, что реализация этой гаммы равновесий была осуществлена при варьировании строения только одного заместителя, заместителя в N-ацильной части, и при использовании всего лишь трех растворителей.

1.2.2. Строение и кристаллическая структура бис-беноилгидразона 2-метил-3-оксопентанала

Ранее было доказано, что ацилгидразоны β -дикетонных и кетоктоальдегидов могут иметь линейное: гидразонное (А), энгидразинное (Б) и кольчатое 5-оксипиразолиновое (В) строение. Для ряда соединений мономозамещенных ацил-

гидразонов β -дикетонов в кристаллическом состоянии методом РСА было доказано существование этих соединений в виде 1-ацил-3-алкил-5-оксипиразолиновой форме (В) [35-37,52-58,62]. Для продуктов конденсации ацетилацетона и α,α -диметилацетилацетона с двумя молекулами ароилгидразинов принято бис-гидразонное строение [63-65], установлено ошибочность выводов авторов этих работ о существовании таких соединений в линейных таутомерных формах (А) и (Б). Последующие тщательные спектральные исследования (ИК- и ПМР) показывают, что в действительности эти соединения существуют совершенно в другой – 5-гидразино-1-ацилпиразолиновой форме (Г) [66-70].

Такой вывод был сделан также на основании ИК- и ПМР спектров (рис. 3), полученного лиганда (H_2L^{11}) – продукта конденсации бензоилгидразона с 2-метил-3-оксопентаналем в соотношении 2:1, находящегося в таутомерной форме (Г) [63-70]:



II

Схема 7

Данные ИК спектроскопии подтверждают сделанный вывод о строении (Г) полученного лиганда (H_2L^{11}). Так, две полосы при 3400 и 3260 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями аминного и амидного N–H-связей соответственно. Если бы лиганд имел бис-гидразонное строение (А) следовало ожидать одной полосы в области 3200 cm^{-1} . Если бы соединение имело двойное бис-1,3,4-оксодиазолиновое строение, то также следовало

ожидать ещё одной полосы от валентных колебаний N–H-связей, но уже только в области 3400 см^{-1} . Таким образом, можно считать установленным, что в данном случае полученный лиганд имеет кольчатое строение (Г).

В спектре ПМР продукта *бис*-конденсации бензоилгидразина с 2-метил-3-оксопентаналем наряду с сигналами при δ 10,67 и 12,95 м.д., отвечающих двум протонам NH-групп 5-гидразинного фрагмента, имеются сигналы четкого триплета и квадруплета при δ 1,15 и 2,35 м.д., отнесенные авторами протонам этильного радикала при азометиновой связи, а от трех протонов CH_3 -заместителя при γ -атоме углерода зафиксирован дублетный сигнал при δ 2,04 м.д., а соседствующий атом водорода с метильной группой резонирует в виде квадруплета с интенсивностью в один протон при δ 3,25 м.д., Синглетный сигнал концевго протона альдегидной части молекулы находится при δ 1,70 м.д. Мультиплетные сигналы с центрами при δ 7,50, 7,65, 7,95 и 8,10 м.д. обусловлены 10 протонами двух отличающихся друг от друга бензольных колец ароилгидразидных остатков, отнесение которых значительно затруднено из-за перекрывания и наложения отдельных сигналов под влиянием ближних соседей N–C=O ацильной и енгидразинной части молекулы H_2L^{11} (рис. 3) [35-37].

Сделанные выводы на основании результатов спектральных исследований в твердом состоянии однозначно доказано расшифровкой кристаллической структуры лиганда H_2L^{11} методом РСА. Кристаллы лиганда принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры кристаллической ячейки: $a=9,104(5)$, $b=16,719(9)$, $c=11,521(8)$ Å, $\beta=91,67(4)^\circ$, $Z=4$, пространственная группа $P_12_{1/c}$ $R=0,059$. Как видно из рис. 4, молекула лиганда действительно находится в циклической 5-гидразино-оксипиразолиновой форме (Г).

Анализ длин связей показывает, что в молекуле присутствует 3 двойные связи: C(1)–O(1) 1,14(1), C(14)–O(2) 1,20(1), C(18)–N(4) 1,23 Å (табл. 3).

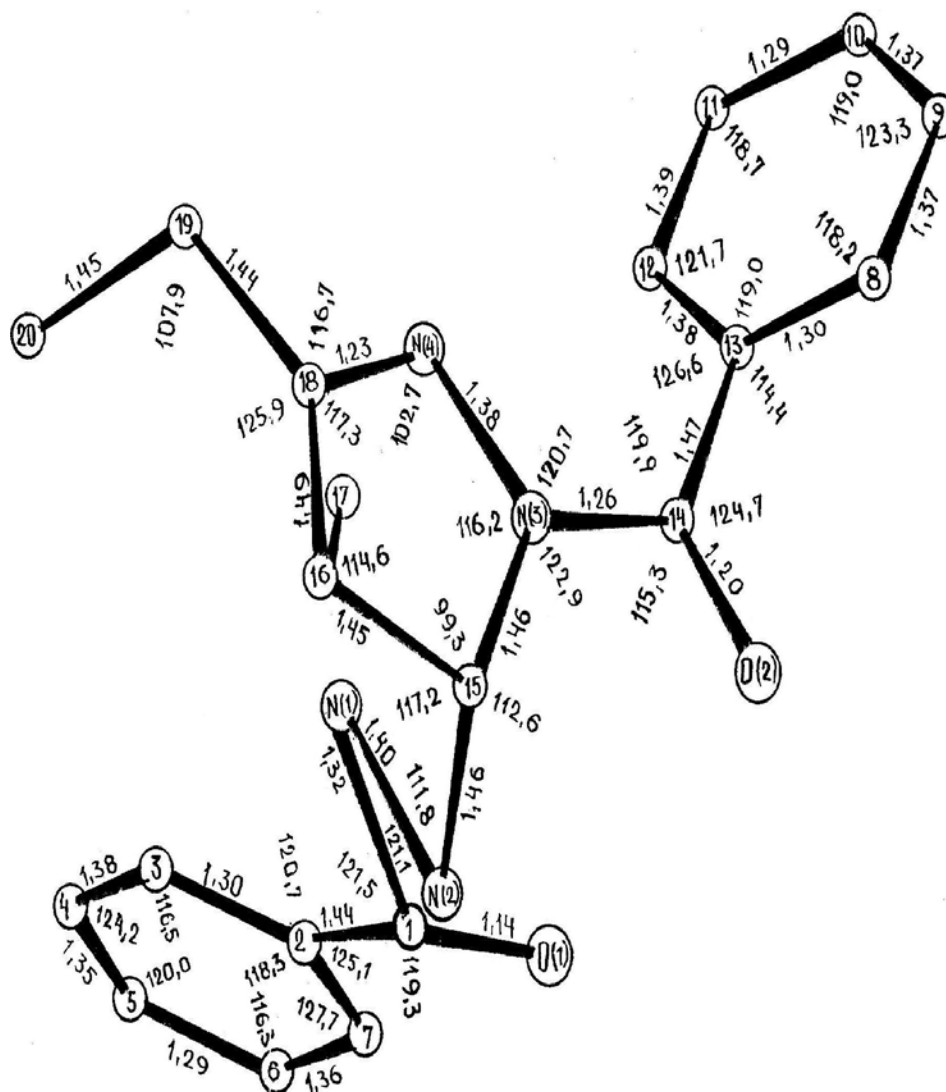


Рис. 4. Кристаллическая структура бис-бензоилгидразона 2-метил-3-оксопентанала (H_2L^{11}).

Длины связей $C(14)-N(3)$ 1,26 Å и $C(1)-N(1)$ 1,32 Å существенно короче формально одинарной связи $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, откуда следует вывод об их частично двоевязанном характере, из-за вклада резонансной формы $^-O-C=N^+$. В то же время связь $C(15)-N(2)$ типично одинарная, так как её длина равна 1,46(1) Å. Такой же вывод можно сделать о связи $C(15)-N(3)$, длина которой равна 1,457(1) Å. Практически одинаковые длины связей $N(1)-N(2)$ [1,40(1) Å] и $N(3)-N(4)$ [1,38(1) Å], они типичны для одинарной связи типа N–N (табл. 3)[23-28,33-37,41,59]. Пятичленный пиразолиновый цикл практически плоский, максимальный выход атомов из

Таблица 3.

Длины связей и валентные углы в структуре лиганда
бис-бензоилгидразона 2-метил-3-оксопентанала (H_2L^{11})

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
O(1) – C(1)	1.139 (5)	O(2) – C(14)	1.201(5)
N(1) – C(1)	1.324 (6)	N(2) – C(15)	1.459 (6)
N(3) – N(4)	1.375 (5)	N(3) – C(14)	1.257 (5)
N(3) – C(15)	1.457 (6)	N(4) – C(18)	1.230 (5)
C(1) – C(2)	1.439 (6)	C(2) – C(3)	1.295 (6)
C(2) – C(7)	1.379 (7)	C(3) – C(4)	1.382 (7)
C(4) – C(5)	1.347 (9)	C(5) – C(6)	1.288 (8)
C(6) – C(7)	1.361 (8)	C(2) – C(7)	1.379 (7)
C(8) – C(9)	1.365 (8)	C(8) – C(13)	1.308 (6)
C(9) – C(10)	1.3171 (10)	C(10) – C(11)	1.290 (10)
C(11) – C(12)	1.392 (8)	C(12) – C(13)	1.380 (7)
C(13) – C(14)	1.467 (6)	C(15) – C(16)	1.448 (6)
C(16) – C(17)	1.542 (7)	C(16) – C(18)	1.487 (7)
C(18) – C(19)	1.435 (6)	C(19) – C(20)	1.445 (7)
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
(15)N(3)N(4)	116,2(3)	C(14)N(3)N(4)	120,6(4)
C(15)N(3)C(14)	122,9(4)	C(18)N(4)N(3)	102,7(4)
N(1)C(1)O(1)	119,2(4)	C(2)C(1)O(1)	119,3(4)
C(2)C(1)N(1)	121,5(4)	C(3)C(2)C(1)	120,7(5)
C(7)C(2)C(1)	121,1(4)	C(7)C(2)C(3)	116,3(5)
C(4)C(3)C(2)	116,5(5)	C(5)C(4)C(3)	124,2(5)
C(6)C(5)C(4)	120,0(5)	C(7)C(6)C(5)	116,3(6)
C(6)C(7)O(2)	124,7(5)	C(13)C(8)C(9)	118,2(6)
C(10)C(9)C(8)	123,3(6)	C(11)C(1)O(1)	119,0(6)
C(12)C(11)C(10)	118,7(6)	C(13)C(12)C(11)	121,7(5)
C(12)C(13)C(8)	119,0(5)	C(14)C(13)C(8)	114,4(5)
C(14)C(13)C(12)	126,5(4)	N(3)C(14)O(2)	115,3(4)
C(13)C(14)O(2)	124,7(4)	C(13)C(14)N(3)	119,0(4)
N(3)C(15)N(2)	112,6(4)	C(16)C(15)N(2)	117,7(3)
C(16)C(15)N(3)	99,3(3)	C(17)C(16)C(15)	114,6(4)
C(18)C(16)C(15)	103,0(4)	C(18)C(16)C(17)	110,1(4)
C(16)C(18)N(4)	117,3(4)	C(19)C(18)N(4)	116,7(4)
C(19)C(18)C(16)	125,9(4)	C(20)C(19)C(18)	107,8(4)

Таблица 4.

Отклонение атомов от плоскостей в структуре лиганда –
бис-бензоилгидразона 2-метил-3-оксопентанала (H_2L^{11})

Атомы и их отклонение, Å							
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(1)*	
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02	
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)*	
-0,01	0,00	0,01	-0,01	0,00	0,00	-0,05	
C(15)	C(16)	C(18)	N(3)*	N(4)*	N(2)*	C(17)*	C(19)*
-0,07	-0,06	-0,04	0,06	-0,01	-1,30	1,40	-0,08
N(3)	N(4)	C(15)	C(18)	C(16)*			
0,03	-0,03	-0,02	0,02	0,18			
Примечание: * – атомы не вошедшие в расчет данной плоскости							

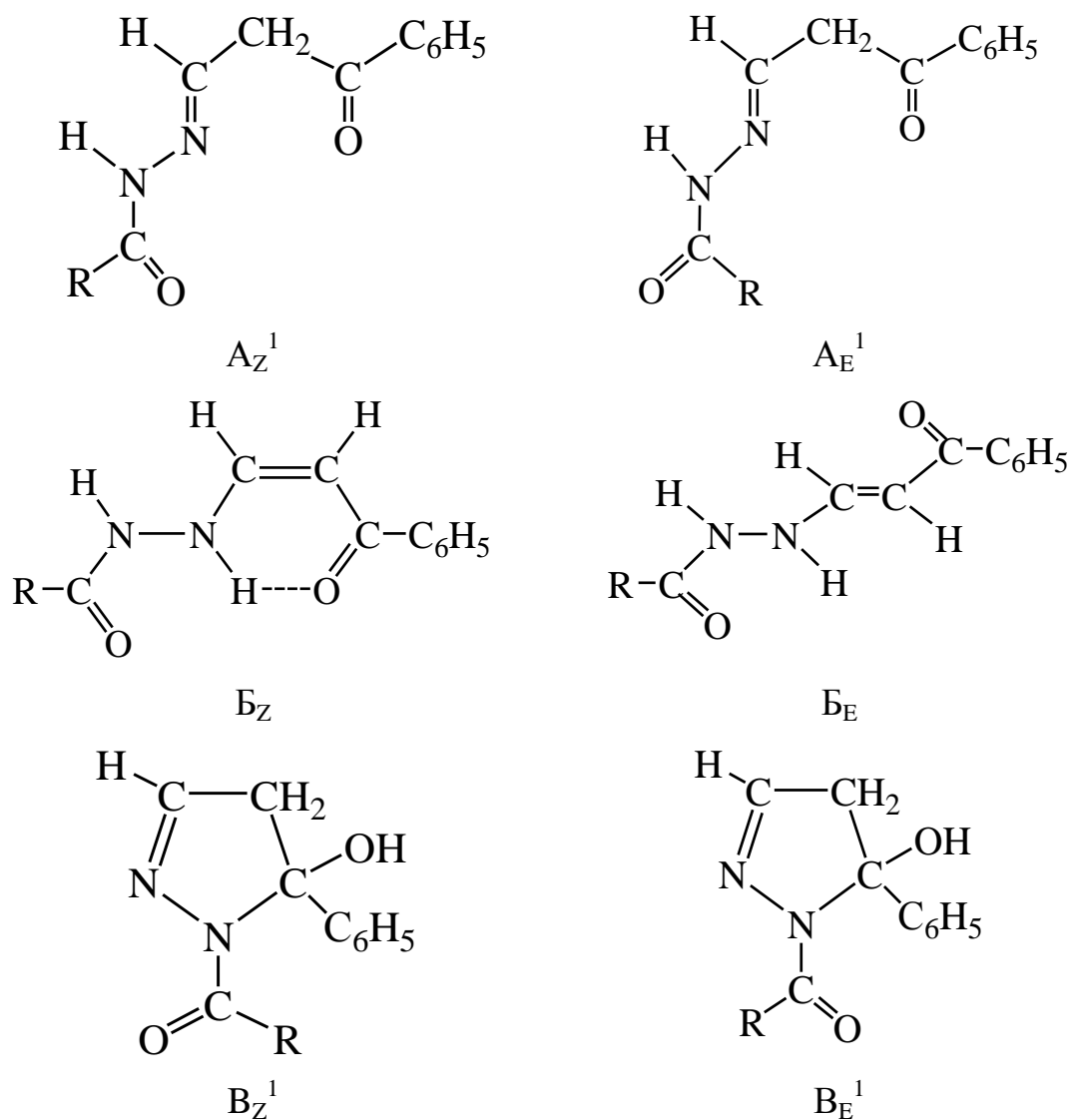
“средней” плоскости не превышает 0,07 Å (табл. 4). Атомы C(1) и C(14) имеют плоско-тригональную конфигурацию и находятся в плоскости соответствующих им фенильных колец. Валентные углы при этих атомах близки к 120°, это указывает на то, что они находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Торсионные углы между плоскостями O(2)C(14)C(13)C(12) и O(1)C(1)C(2)C(3) составляют -136,0 и 165,8°, соответственно. Это свидетельствует о том, что фенильные кольца повернуты в разные стороны относительно пиразоли-нового цикла молекулы.

Таким образом, полученные нами и использованные в качестве лигандов продукты *бис*-конденсации β-кетоальдегидов с ацил- и ароилгидразинами представляют собой циклические пиразолины общего строения II.

1.2.3. Строение и таутомерия в ряду ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусных альдегидов

Продукты конденсации кетоальдегидов с гидразидами ароматических кислот, согласно ранее проведенным исследованиям [19-29,33-38], показывают кольчато-цепное равновесие, в котором наряду с гидразонной или енгидразинной формами принимает участие циклическая 5-гидроксипиразо-

линовая форма. Было также изучено строение продуктов взаимодействия бензоилуксусного альдегида с гидразидами алифатических кислот, где последовательно варьировался объем заместителей ацильного радикала от атома водорода (H_2L^{12}) до *трет*-бутильного радикала (H_2L^{16}) [29-38]:



III

$R = H$ (H_2L^{12}), CH_3 (H_2L^{13}), C_2H_5 (H_2L^{14}), *изо*- C_3H_7 (H_2L^{15}), *трет*- C_4H_9 (H_2L^{16}), C_6H_5 (H_2L^{17}), *n*- $CH_3C_6H_4$ (H_2L^{18}), *m*- $CH_3OC_6H_4$ (H_2L^{19}), *o*- $OH C_6H_4$ (H_2L^{20}).

Схема 8

Реакция с ацилгидразинами протекает региоспецифично, с образованием по одному продукту конденсации только по альдегидной группе.

Намного сложнее обстоит дело в случае – при изучении реакции конденсации бензоилуксусного альдегида с ацилгидразинами алифатических кислот ($\text{H}_2\text{L}^{12}\text{--H}_2\text{L}^{16}$); в отличие от аналогичных ацилгидразонов β -дикетонов [35-37,60,61]. Уже в твердом состоянии они имеют различное строение в зависимости от заместителя ацильной части молекулы. Так, продукт конденсации с гидразидом муравьиной кислоты (H_2L^{12}) в твердом состоянии обладает циклической структурой (В), а продукты конденсации с гидразидами уксусной, пропионовой и *изо*-масляной кислот [$\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{L}^{13}\text{--H}_2\text{L}^{15}$] – Е-гидразонное строение ($\text{A}_\text{Е}$). Продукт конденсации бензоилуксусного альдегида с гидразидом триметилуксусной кислоты [$\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, H_2L^{16}] имеет Е-енгидразинную структуру ($\text{B}_\text{Е}$). Тройное равновесие показывают ацилгидразоны бензоилуксусного альдегида. Лиганды $\text{H}_2\text{L}^{12}\text{--H}_2\text{L}^{16}$ (III) плохо растворимы в CDCl_3 , поэтому в качестве растворителя был использован DMSO-d_6 . В этом растворителе наблюдается сложное кольчато-цепное превращение с участием всех таутомерных форм (табл. 5).

Сигналы α -метиленовых протонов гидразонной формы (А) удвоен, причем относительная интенсивность более высокопольного сигнала падает, а интенсивность низкопольного сигнала возрастает при последовательном увеличении объема заместителя в ацильной части. Подобное удвоение сигнала α -метиленовых протонов может указывать на наличие конфигурационного равновесия относительно связи $\text{C}=\text{N}$, или наличия конформационного равновесия относительно амидной $\text{C}\text{--}\text{N}$ -связи при полном смещении конфигурационного равновесия в сторону одного из диастереомеров. Ацилгидразоны альдегидов имеют Е-конформацию, показывая в некоторых случаях конформационное равновесие относительно формально простой амидной связи [49-53]. В соответствии с этим представляется более вероятным, что гидразонная форма соединений (III) также имеют Е-конформацию, а удвоение сигналов α -метиленовых протонов в спектрах ПМР связано с равновесием между Z^1 и E^1 -конформерами (A_{Z^1} и A_{E^1}). С этим

согласуются очень близкие значения химических сдвигов сигналов α -метиленовых протонов двух стереоизомеров гидразонной формы.

При увеличении объема заместителя в ацильной части стерические взаимодействия в E^1 -изомере (A_{E1}) будут возрастать в значительно большей степени, чем в Z^1 -изомере. Учитывая это, высокопольный сигнал α -метиленовых протонов, относительная интенсивность заместителя, следует отнести E^1 -изомеру (A_{E1}), а низкопольный сигнал, интенсивность которого возрастает, Z^1 -изомеру (A_{Z1}).

Енгидразинная форма (Б) новых органических соединений (III) характеризуются в спектрах ПМР двумя дублетными сигналами винильного протона (табл. 4). Более высокопольный сигнал имеет КССВ около 7,5-8,0 Гц, что обуславливает наличие Z -енгидразинной формы (B_Z), низкопольный сигнал имеет КССВ порядка 12-13 Гц, что, по мнению авторов, принадлежит E -гидразонной форме (B_E). Конфигурационное равновесие внутри енгидразинной формы смещена в сторону E -стереоизомера (B_E) и практически не зависит от структуры заместителя в ацильной части молекулы лигандов III. По аналогии с соединениями бензоилацетона [53-56] для 5-гидроксипиразолиновой формы формилгидразона бензоилуисусного альдегида (H_2L^{12}) можно было ожидать конформационного равновесия относительно амидной $C-N$ -связи, однако четких представлений на существование такого равновесия спектроскопия ПМР не дает. В спектре ПМР этого соединения, снятого сразу после приготовления раствора наблюдается два сигнала формильного протона при δ 7,89 и 8,95 м.д., а также сигналы при δ 5,32 и 6,54 м.д. Удвоение сигналов может быть связано с тем, что в растворе устанавливается медленное в шкале времени ЯМР конформационное равновесие, обязанное различному расположению формильного протона и атома кислорода связи

Таблица 5.

Результаты ПМР спектроскопии растворов ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида H_2L^{12} – H_2L^{16} (III) в ДМСО- d_6 (δ , м.д.)

Соеди- нение	Гидразонная форма (А)				Енгидразинная форма (Б)						5-гидроксипиразоли- новая форма (В)		
	A _{Z1}		A _{E1}		Б _Z ^{а)}			Б _E ^{а)}					
	CH ₂ ^б	NH	CH ₂ ^б	NH	C=CH ^Б	NH ¹	NH ²	C=CH ^Г	NH ¹	NH ²	CH ₂ ^{д)}	ОН	HC=N
H ₂ L ¹²	4,08	11,18	4,06	11,56	5,86	11,34	10,85	6,08	9,40	10,28	3,04;3,24	–	7,06
H ₂ L ¹³	4,07	11,00	4,04	11,14	5,84	11,42	10,54	6,07	9,38	10,15	2,98;3,20	6,65	7,12
H ₂ L ¹⁴	4,09	10,80	4,03	11,08	5,85	11,48	10,51	6,04	9,35	10,09	2,96;3,19	6,65	7,15
H ₂ L ¹⁵	4,10	10,82	4,02	11,07	5,84	11,37	10,58	6,02	9,34	10,08	2,95;3,18	6,62	7,14
H ₂ L ¹⁶	4,10	10,78	–	–	5,86	11,55	10,59	5,99	9,27	9,27	–	–	–
Примечание: ^{а)} - NH ¹ – сигнал протона при первом атоме азота, NH ² – сигнал протона при втором атоме азота, связанном с ацильной группой. ^{б)} – дублет, J = 5,8-6,2 Гц. ^{в)} – дублет, J=7,6-8,0 Гц. ^{г)} – дублет, J=12,0-13,2 Гц. . ^{д)} – АВ-система АВХ-фрагмента, J _{АВ} = 19-20 Гц. J _{АХ} и J _{ВХ} = 2,0-2,5 Гц. Х-часть АВХ-системы, J _{АХ} и J _{ВХ} = 2,0-2,5 Гц.													

C=O относительно амидной части C–N (E^1, Z^1 -изомерия). Анализ спектров ЯМР ^{13}C позволяет утверждать мнение о положении конформационного равновесия. 5-гидроксипиразолиновую форму (В) можно рассматривать как частный случай ацилгидразонной структуры.

Как и следовало ожидать, сигнал формильного углерода находится в области более сильных полей, по сравнению с положением соответствующих сигналов Z^1 -изомера. Отсюда следует и то, что в спектре ЯМР ^{13}C для E^1 -изомера сигнал формильного углерода лежит в области слабого поля (158,00 м.д.), а сигнал атома углерода связи C=N резонирует в области более сильного поля (153,45 м.д.), на основании чего можно сделать вывод, что в растворе преобладающим является доля Z^1 -изомера (B_{Z1}). Увеличение доли Z^1 -изомера в растворе ДМСО- d_6 согласуется с результатами изучения конформационного равновесия формилгидразонов, согласно которым возрастание полярности растворителя благоприятствует Z^1 -изомеру [49,55].

На выбранном примере органических соединений $\text{H}_2\text{L}^{12}\text{--H}_2\text{L}^{16}$ (III) наблюдается целый спектр с набором различных по характеру равновесий: кольчато-цепное таутомерное равновесие между циклическим 5-гидроксипиразолиновым таутомером (В) и открытым таутомером, в качестве которого выступает совокупность гидразонной (А) и энгидразинной (Б) форм, таутомерное равновесие между двумя линейными формами (А и Б), конфигурационное равновесие между геометрическими изомерами энгидразинной формы и конформационное равновесие между Z^1 - и E^1 -стереоизомерами гидразонной формы.

В таблице 6 приведены результаты определения таутомерного и стереоизомерного состава растворов соединений $\text{H}_2\text{L}^{12}\text{--H}_2\text{L}^{16}$ (III) в ДМСО- d_6 . Последовательное увеличение объема заместителя ацильной части приводит к увеличению доли энгидразинной формы (Б) за счет падения содержания гидразонной (А) и 5-гидроксипиразолиновой (В) форм. Наиболее чувствительной к стерическим требованиям указанного заместителя является цикли-

ческая форма (В), при введении *трет*-бутильного радикала эта форма вообще исчезает из таутомерного равновесия. Далее были рассмотрены спектры ПМР лигандов $H_2L^{17}-H_2L^{19}$ – ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида, где $R=XC_6H_4$ – остатки радикалов ароматических кислот, отличающиеся от выше рассмотренных лигандов $H_2L^{12}-H_2L^{16}$ – ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида, где R является алкильными остатками жирных карбоновых кислот в гидразидной части молекулы.

Таблица 6.

Таутомерный состав ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида $H_2L^{12}-H_2L^{16}$ (II) в растворе ДМСО- d_6 при комнатной температуре

Соединение	Гидразоная форма (А)		Енгидразинная форма (Б)		Циклическая форма (В)
	$A_{Z1}, \%$	$A_{E1}, \%$	$B_{Z1}, \%$	$B_{E1}, \%$	
H_2L^{12}	3	22	14	26	35
H_2L^{13}	6	11	20	55	8
H_2L^{14}	7	9	25	50	9
H_2L^{15}	6	8	23	51	12
H_2L^{16}	5	—	30	65	—

В отличие от продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с ацилгидразинами алифатических кислот ($H_2L^{12}-H_2L^{16}$), продукты конденсации бензоилуксусного альдегида с замещенными ароилгидразидами ($H_2L^{17}-H_2L^{19}$) в растворах преобладает линейными: Е-гидразонной (A_E) и Е-енгидразинной (B_E и B_Z) формами. Об этом свидетельствуют параметры спектров ПМР (табл. 7, рис. 5 и 6). Например, лиганд H_2L^{17} находится в енгидразинной таутомерной форме с B_E -конфигурацией (табл. 7). Енгидразинная форма этих органических соединений характеризуются в спектрах ПМР двумя дублетными сигналами в более высокопольной области (δ 6,08 м.д.) с КССВ $J=12-12,5$ и в относительно низкопольной части спектра (δ 5,74

м.д.) величина КССВ составило $J=7,0-8,0$ Гц, что свидетельствует о наличии наряду с Б_Е-конфигурацией, Z-енгидразинной формы (Б_Z). Вид спектров ПМР для соединений H₂L¹⁸ и H₂L¹⁹ (рис. 5, 6) несколько отличаются от спектра H₂L¹⁷ (табл. 7) наличием сигналов от протонов *пара*-CH₃- и *мета*-CH₃O-заместителей фенильного кольца гидразидной части молекул.

Таблица 7.

Спектры ПМР ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида H₂L¹⁷–H₂L²⁰ (II) в растворе CCl₄+DMCO-d₆ при комнатной температуре

Соединение	R	NH ¹	NH ²	HC-N	HC-C	C ₆ H ₅	Протоны R	
							X	C ₆ H ₄
H ₂ L ¹⁷	C ₆ H ₅	10,05	9,39	5,75	6,02	7,43; 7,53;7,80	7,02; 7,32; 7,96	
H ₂ L ¹⁸	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10,11	9,47	5,83	6,08	7,32; 7,65;8,02	2,42	7,06; 7,49
H ₂ L ¹⁹	<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	11,16	9,42	5,74	6,04	7,28; 7,73;7,90	3,06	6,95; 7,34;
H ₂ L ²⁰	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄	10,12	9,45	5,73	6,06	7,28; 7,55; 7,95	12,68	7,22; 8,05

Разница сигналов протонов этих двух заместителей отличается тем, что протоны от CH₃-группы в *пара*-положении бензольного кольца гидразидной части молекулы лиганда H₂L¹⁸ резонирует при δ 2,42 м.д., а протоны CH₃O-группы в *мета*-положении бензольного кольца H₂L¹⁹ – при δ 3,06 м.д., так как она связана атомом кислорода. Справедливости ради следует отметить, что сигналы протонов фенильной заместителя в терминальном положении лигандов кетоальдегидного фрагмента соединений H₂L¹⁷–H₂L²⁰ во всех трех спектрах ПМР частично перекрываются с сигналами протонов ароильных фрагментов гидразидной части молекул, усложняя этим вид спектров.

Таким образом, рассмотренный материал показывает, что варьируя структуру β-кетоальдегидной компоненты, природу применяемого раствори-

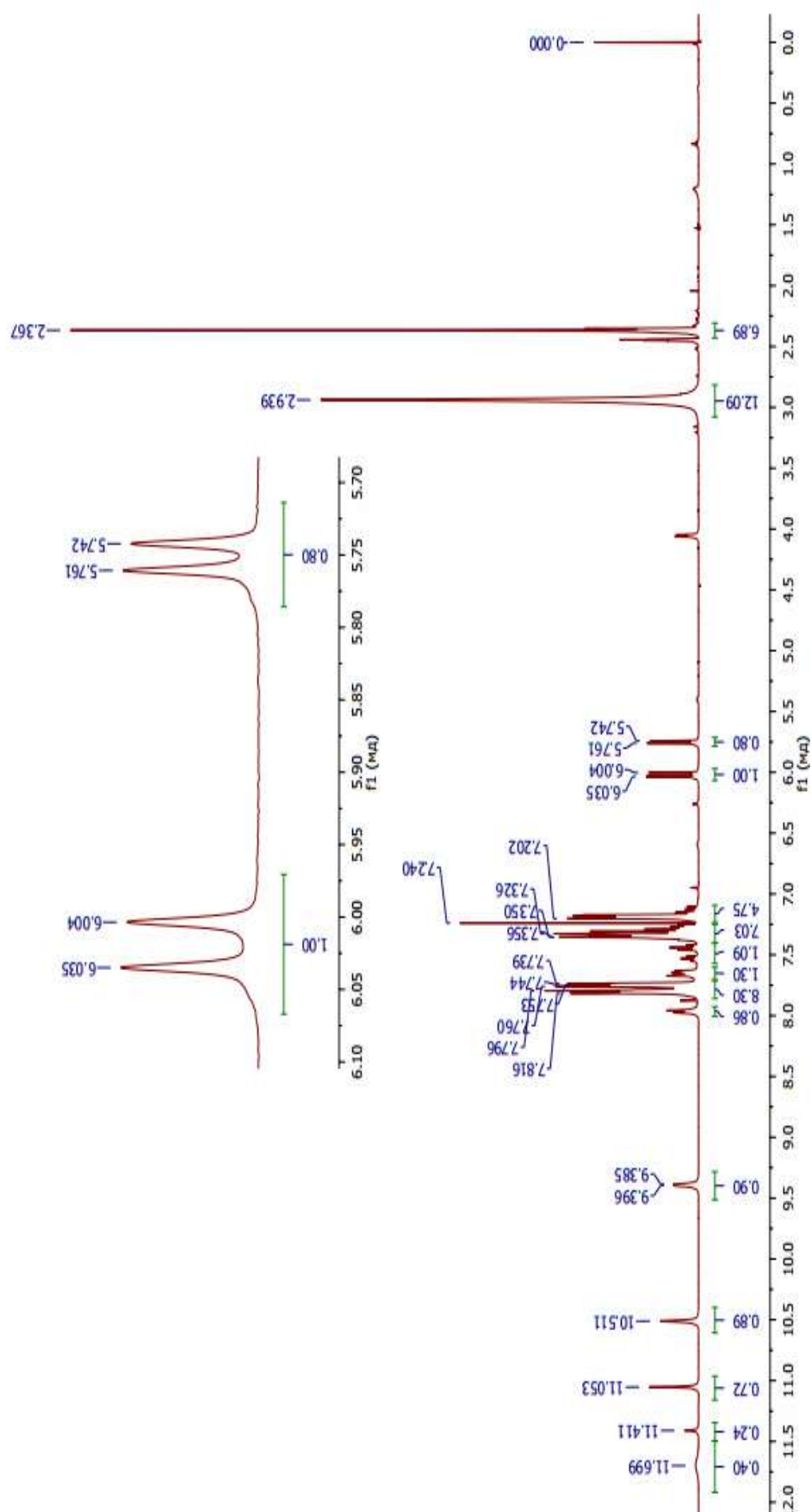


Рис 5. Спектр ПМР *n*-метилбензоилгидразона 3-фенил-3-оксoppoпиoнoвoгo альдегида (H_2L^{18}) в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMSO}-d_6$.

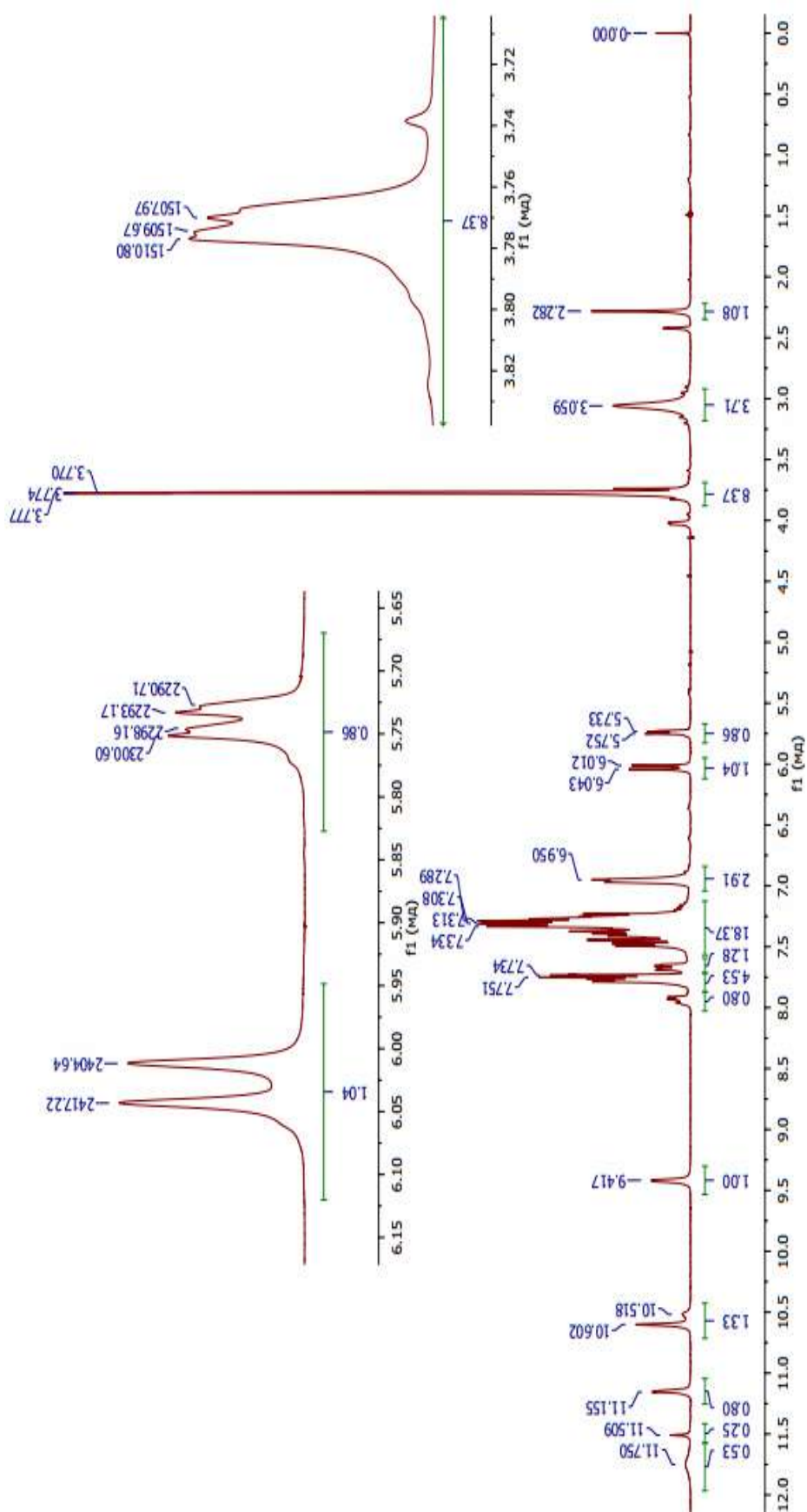


Рис. 6. Спектр ПМР м-метоксибензоилгидразона 3-(4-метоксифенил)-3-оксопентаналь (H_2L^{19}) в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMSO}-d_6$.

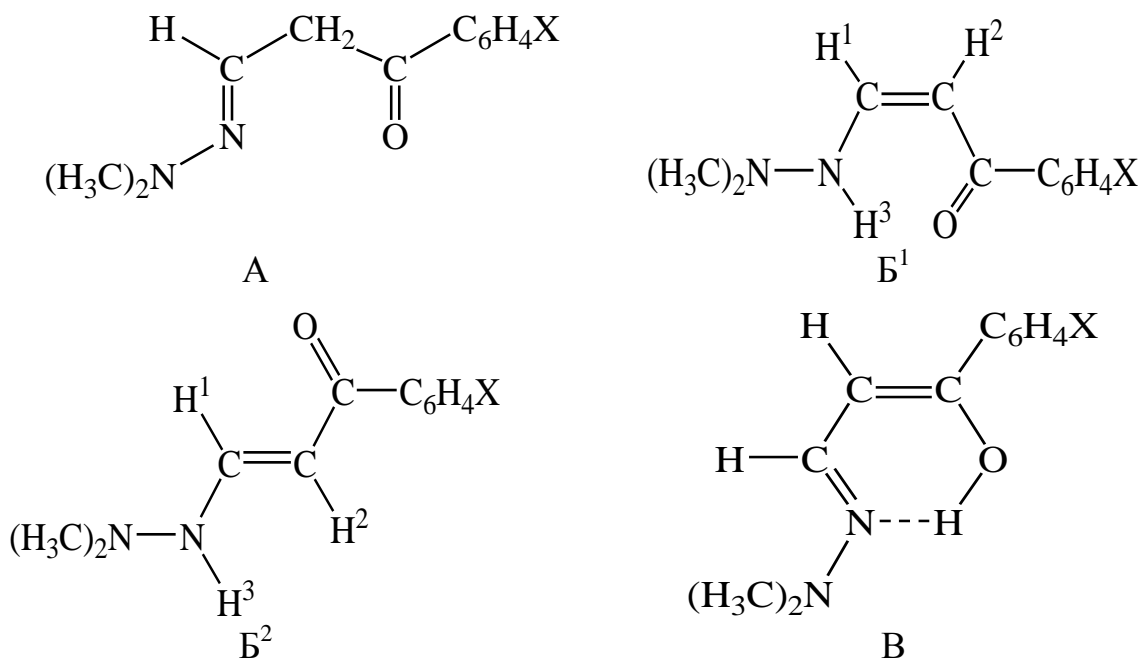
теля в ряду ацилгидразонов β -кетоальдегидов можно реализовать различные таутомерные равновесия. Некоторые из них могут быть сложными, включающие до пяти, а иногда до шести, определяемых методом ЯМР, медленных в шкале времени этого метода, взаимно переходящихся друг в друга таутомерных, конфигурационных и конформационных форм.

Вне зависимости от вида равновесия для ацилгидразонов $H_2L^{12}-H_2L^{16}$ увеличение объема N-ацильного заместителя $[H < CH_3 < C_2H_5 < \text{изо}-C_3H_7]$ уменьшает долю циклического изомера, он наиболее чувствителен к стерическим требованиям этого заместителя. А в случае *трет*-бутильного [*трет*-C(CH₃)₃] заместителя N-ацильного фрагмента 5-гидроксипиразолиновая форма (В) исчезает в растворе и в кристаллическом состоянии. А для производных замещенных ароилгидразонов $H_2L^{17}-H_2L^{20}$ такая зависимость несколько исключается, наличие циклической (В) формы просто не фиксируется в шкале времени ПМР спектров; и в твердом состоянии, и в растворах они существуют в основном в виде Z, E, -енгидразинных таутомерных формах (B_Z и B_E).

1.2.4. Строение диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов

Ранее на примере диметилгидразонов β -дикарбонильных соединений была изучена зависимость таутомерного равновесия и комплексообразующие свойства этих лигандов, для которых преобладающей является энгидразинная форма с цис-конфигурацией, но с небольшим количеством гидразонной формы [50]. Было описано [23,36,49,50], продукты ароилуксусных альдегидов с первичными аминами существуют исключительно в кетоенаминной форме. В отличие от продуктов взаимодействия ароилуксусных альдегидов с первичными аминами, их диметилгидразоны в растворе могут существовать в равновесной кетоиминной (А), кетоенаминной (Б) и иминое-нольной (В) таутомерных формах. При взаимодействии ароилуксусных

альдегидов с диметилгидразином образуются диметилгидразоны по альдегидной функции ($H_2L^{21}-H_2L^{27}$):

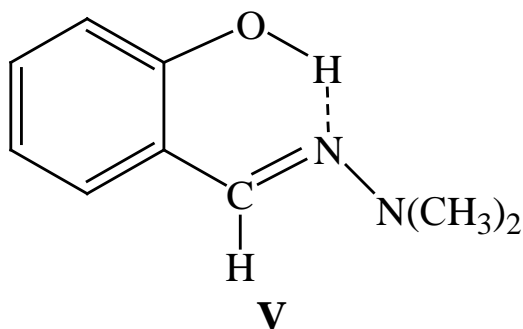


IV

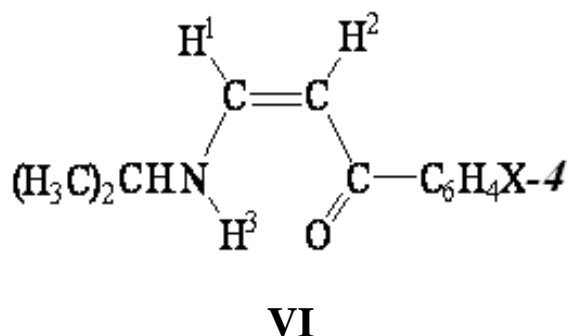
$X = H$ (H_2L^{21}); $n-CH_3$ (H_2L^{22}); $n-OCH_3$ (H_2L^{23}); $n-Cl$ (H_2L^{24}); $n-Br$ (H_2L^{25}); $m-Br$ (H_2L^{26}); $n-NO_2$ (H_2L^{27}).

Схема 9

Для описания строения полученных соединений $H_2L^{21}-H_2L^{27}$ (IV) в качестве модельного соединения иминоенольной формы (B) был выбран диметилгидразон салицилового альдегида (V), который был охарактеризован в работе [23,35]. В спектре ПМР соединения V в растворе CCl_4 сигналы гидроксильного протона при δ 11,08 м.д. и протона $C=N$ связи при δ 7,21 м.д. носят чистый синглетный характер. Сигнал протонов двух метильных групп азота сдвинут в область слабых полей на 0,3–0,4 м.д. по сравнению с положением соответствующего сигнала кетонаминной формы (Б) в спектрах ПМР диметилгидразонов β -кетозэфиров и β -дикетонов [35,50,55]:



В то же время продукты взаимодействия ароилуксусных альдегидов с изопропиламином [соединения $H_2L^{28}-H_2L^{31}$, где вместо $N-N(CH_3)_2$ введен $NH-CH(CH_3)_2$] использовались как модельные для кетоенаминной формы (Б). Выбор в качестве азотсодержащего соединения изопропиламина обусловлен приблизительно равными стерическими эффектами изопропильного и диметиламинного радикалов:



$X=H$ (H_2L^{28}); $n-OCH_3$ (H_2L^{29}); $n-Br$ (H_2L^{30}); $n-NO_2$ (H_2L^{31}).

Схема 10

В ИК спектрах растворов соединений $H_2L^{28}-H_2L^{31}$ в CCl_4 две интенсивные полосы поглощения в области 1645 и 1585 см^{-1} обусловлены в основном валентными колебаниями сопряженных $C=O$ и $C=C$ связей формы (Б¹). В область валентных колебаний $N-H$ наблюдается размытые полосы поглощения с центрами 3180 и 3270 см^{-1} [35-37]. ИК спектры соединений $H_2L^{28}-H_2L^{31}$ в вазелиновом масле практически идентичны спектрам растворов. Данные спектров ПМР 5 % ных растворов соединений $H_2L^{28}-H_2L^{31}$ в $CDCl_3$ свидетельствуют о том, что эти соединения в растворе существуют в *цис*-кетоенаминной форме (Б¹) (табл. 8). На это указывает

квадруплетный характер сигнала протона H^1 , значение КССВ этого ядра с соседним протоном при двойной $C=C$ связи H^2 ($J_{1,2}=7,5$ Гц) и с протоном при гетероатоме H^3 ($J_{1,3}=12,5$ Гц), а также низкопольное смещение сигнала протона при гетероатоме.

Таблица 8.

Параметры спектров ПМР N-изопропилиминов ароилуксусных альдегидов ($H_2L^{28}-H_2L^{31}$) в 5 % растворе $CDCl_3$ (δ , м.д.; J , Гц.)

Соединение	X	$\delta (H^1)$	$\delta (H^2)$	$\delta (H^3)$	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$
H_2L^{28}	H	6,89	5,58	10,27	7,5	12,5
H_2L^{29}	<i>n</i> -OCH ₃	6,88	5,60	10,11	7,5	12,5
H_2L^{30}	<i>n</i> -Br	6,94	5,55	10,30	7,5	12,5
H_2L^{31}	<i>n</i> -NO ₂	7,06	5,58	10,49	7,5	12,5

В спектрах ПМР растворов соединений $H_2L^{28}-H_2L^{31}$ в ДМСО- d_6 наблюдаются два набора резонансных сигналов. Один из них соответствует *цис*-кето-енаминной форме (B^1), второй – *транс*-кетоенаминной форме (B^2). Сигналы протонов H^1 и H^2 формы (B^2) сдвигаются в область более слабых полей, при этом сигнал протона H^2 при δ 5,30 м.д. имеет дублетный характер ($J_{1,2}=12$ Гц), сигнал протона H^1 – уширенный дублет при 7,25 м.д. ($J_{1,2}=12$ Гц). Это, на наш взгляд, объясняется быстрым межмолекулярным обменом протона при гетероатоме в *транс*-кетоенаминной форме (B^2) (табл. 8).

Как было выше отмечено, в результате взаимодействия ароилуксусного альдегидов с диметилгидразином образуются диметилгидразоны по альдегидной функции. За исключением производного бензоилуксусного альдегида (H_2L^{20}), они являются кристаллическими веществами. ИК спектры кристаллических диметилгидразонов ($H_2L^{21}-H_2L^{27}$) практически идентичны спектрам модельных изопропилиминов ($H_2L^{28}-H_2L^{31}$), имеющих *цис*-кетоенаминное строение (B^1).

В ИК спектрах растворов соединений $H_2L^{21}-H_2L^{27}$ в CCl_4 или $CHCl_3$ в области валентных колебаний кратных связей появляется полоса поглощения в области 1680 см^{-1} , которую следует отнести к валентным колебаниям $C=O$ -связи ароильной группировки, не включенной в дополнительную систему сопряжения. Это, во-первых, однозначно доказывает, что изучаемые соединения – продукты реакции по альдегидной функции. ИК спектр диметилгидразона бензоилуксусного альдегида (H_2L^{20}), снятый для вещества в конденсированном состоянии, практически идентичен спектрам растворов в CCl_4 и $CHCl_3$.

Таким образом, согласно данным ИК спектроскопии, диметилгидразоны $H_2L^{21}-H_2L^{27}$ существуют скорее всего в *цис*-кетоенаминной форме (B^1), в растворах всех изученных диметилгидразонов ($H_2L^{21}-H_2L^{27}$) устанавливается равновесие, в котором принимают участие кетоиминная (А) и кетоенаминная (Б) формы. Диметилгидразон бензоилуксусного альдегида, как в свободном состоянии, так и в растворах существуют как таутомерная смесь.

Спектроскопия ПМР подтверждает эти предварительные выводы. В качестве примера на рис.7 а приведен спектр диметилгидразона *пара*-бромбензоилуксусного альдегида (H_2L^{25}), непосредственно снятый после приготовления раствора (рис. 7 а) и отражающей строение вещества в кристаллическом состоянии. Сигнал протонов метильных групп при азоте находится в области $\delta\ 2,57$ м.д., сигнал протона H^2 при $\delta\ 5,37$ м.д. имеет дублетный характер ($J=7,5$ Гц), слабопольный сигнал протона при гетероатоме обнаружен при $\delta\ 10,64$ м.д. и несколько уширен. Эти данные, как показывают сравнение со спектрами модельных соединений (V–VI), согласуются с *цис*-кетоенаминной структурой (B^1).

Сигнал протона H^1 имеет форму уширенного дублета при $\delta\ 7,00$ м.д. ($J_{1,2}=7,5$ Гц). Однако, в спектре раствора соединения V в ацетоне при -60°C этот сигнал имеет вид квадруплета с $J_{1,2}=7,5$ Гц и $J_{1,3}=10,0$ Гц; сигнал протона, связанного с атомом азота, принимает вид дублета ($J_{1,3}=10,0$ Гц).

Эти результаты показывают, что в рассматриваемом случае речь идет о *цис*-кетонаминной форме (B^1), где протон локализован при атоме азота; внутри-хелатное равновесие с *цис*-иминоенольной формой (В) отсутствует. При выдерживании раствора соединения VI через несколько суток в спектре ПМР (рис. 7, б) появляется новый набор сигналов, соответствующий кетоиминной форме (А): сигнал двух метильных групп атома азота резонирует при δ 3,69 м.д. ($J=5$ Гц), триплетный сигнал протона C=N-связи зафиксирован при δ 6,49 м.д. ($J=5$ Гц). Аналогичный вид имеют спектры диметилгидразонов остальных ароилуксусных альдегидов (табл.29). Кетоиминная форма соединений $H_2L^{21}-H_2L^{27}$ представлена одним стереоизомером, по-видимому, с *син*-расположением атома водорода и диметиламинной группы относительно C=N-связи. В этой конфигурации обеспечены пространственные условия для реализации сопряжения [34,37,48,71,72,77]. Кетонаминная форма соединений $H_2L^{20}-H_2L^{27}$ в растворах CCl_4 и $CDCl_3$ обладает *цис*-конфигурацией (B^1), допускающей образование ВМВС, в спектрах ПМР отсутствуют сигналы, которые можно было бы отнести к *транс*-кетонаминному изомеру (B^2) (табл. 9).

В табл. 9 приведены результаты количественного определения таутомерного состава растворов диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов $H_2L^{20}-H_2L^{27}$ в растворителях CCl_4 и $CDCl_3$ по спектрам ПМР. Согласно полученным данным, введение электродонорных заместителей в ароматическое ядро увеличивает содержание кетоиминного таутомера (А) наблюдается корреляция логарифмов констант таутомерного равновесия с σ -константами Гаммета для заместителей в растворе CCl_4 согласно уравнению:

$$\lg K_T = 0,62 + 1,236\sigma(r\ 0,996, s_p0,03, s_r\ 0,01) \quad (1)$$

в растворе $CDCl_3$ - согласно уравнению:

$$\lg K_T = 0,49 + 1,088\sigma(r\ 0,995, s_p0,04, s_r\ 0,01) \quad (2).$$

При введении электроноакцепторных заместителей происходит сдвиг сигнала протона N–H в области более слабых полей. Это свидетельствует об упрочнении ВМВС и, следовательно, о некоторой стабилизации *цис*-кетонаминной формы (B^1). Отметим, что имеет место корреляция химического сдвига сигнала протона N–H с константами заместителей ароматического ядра согласно уравнению:

$$\delta_{(NH)} = 10,54 + 0,3345\sigma \quad (r \ 0,94, \ s_p 0,05, \ s_r \ 0,02) \quad (3)$$

Однако вариация химического сдвига происходит в узких пределах и соответствующий изменяя стабильности *цис*-кетонаминной формы (B^1) ряд ли может быть ответственным на довольно значительную чувствительность таутомерного равновесия и электронно-химическому характеру заместителя в ароматическом ядре. Более вероятно, что положение таутомерного равновесия в ряду диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов $H_2L^{20}-H_2L^{27}$ связано, прежде всего, с изменением стабильности кетоиминного таутомера (А). Основным фактором, определяющим изменение стабильности этой формы, является степень эффективности сопряжения ароматического ядра с C=O связью, они увеличиваются при введении электронодонорных заместителей. Такая интерпретация согласуется с корреляцией таутомерного равновесия с σ -константами и значением константы ρ , близким к единице. Подобная зависимость, а именно увеличение дикетонной формы, аналога кетоиминной, при введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро и корреляция положения таутомерного равновесия с σ -константами наблюдается для таутомерного равновесия ароилциклогексанонов, ароилциклопентанонов и ароилацетонов. Это связывается с изменением стабильности дикетонной формы, определяемой, как и в случае кетоиминной формы диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов $H_2L^{20}-H_2L^{27}$, интенсивностью сопряжения ароматического ядра с C=O связью. Значения константы ρ корреляционных

Таблица 9.

Параметры спектров ПМР диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов ($H_2L^{20}-H_2L^{27}$) в 5 % растворе $CDCl_3$ (δ , м.д.; J , Гц.)

Соединение	X	Кетоиминная форма (А)			Кетонаминная форма (Б)					
		$N(CH_3)_2$	$H-C=N^{a)}$	$CH_2^{б)}$	$N(CH_3)_2$	H^1	H^2	H^3	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$
H_2L^{21}	H	2,67	6,59	3,75	2,96	7,05	5,43	10,61	7,0	11,0
H_2L^{22}	<i>n</i> -CH ₃	2,66	6,65	3,76	2,56	7,03	5,43	10,60	8,0	11,0
H_2L^{23}	<i>n</i> -OCH ₃	2,67	6,58	3,70	2,55	6,98	5,39	10,47	8,0	10,0
H_2L^{24}	<i>n</i> -Cl	2,65	6,48	3,67	2,55	6,97	5,36	10,61	8,0	11,0
H_2L^{25}	<i>n</i> -Br	2,65	6,49	3,69	2,57	7,00	5,37	10,64	7,5	10,0
H_2L^{26}	<i>m</i> -Br	2,66	6,60	3,76	2,55	7,02	5,46	10,62	7,5	11,0
H_2L^{27}	<i>n</i> -NO ₂	2,70	— ^{в)}	— ^{в)}	2,65	7,09	5,40	10,96	8,0	11,0
Примечание: ^{а)} – триплет, $J = 5$ Гц ^{б)} – дублет, $J = 5$ Гц ^{в)} – сигналы не зафиксированы из-за малой интенсивности.										

Таблица 10.

Таутомерный состав диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов

Соединение	X	Кетоиминная форма (А), %	Кетонаминная форма (Б), %	K _T	lgK _T	Σ
1	2	3	4	5	6	7
Растворы в CCl ₄ ^{a)}						
H ₂ L ²¹	H	21	79	3,76	0,5752	0
H ₂ L ²²	<i>n</i> -CH ₃	29	71	2,45	0,3892	-0,170
H ₂ L ²³	<i>n</i> -OCH ₃	33	67	2,03	0,3075	-0,268
H ₂ L ²⁴	<i>n</i> -Cl	12	88	7,33	0,8651	0,227
H ₂ L ²⁵	<i>n</i> -Br	12	88	7,33	0,8651	0,238
H ₂ L ²⁶	<i>м</i> -Br	7	93	13,28	1,1232	0,391
Примечание: ^{a)} – диметилгидразоны <i>мета</i> -нитробензоилуксусного (H ₂ L ²⁶) и <i>пара</i> -нитробензоилуксусного (H ₂ L ²⁷) альдегидов не растворимы в CCl ₄						

Продолжение таблицы 10.

1	2	3	4	5	6	7
Растворы в CDCl_3						
H_2L^{21}	H	26	74	2,85	0,4548	0
H_2L^{22}	<i>n</i> -CH ₃	34	66	1,94	0,2878	-0,170
H_2L^{23}	<i>n</i> -OCH ₃	37	63	1,70	0,2308	-0,268
H_2L^{24}	<i>n</i> -Cl	16	84	5,25	0,7202	0,277
H_2L^{25}	<i>n</i> -Br	15	85	5,67	0,7536	0,238
H_2L^{26}	<i>m</i> -Br	10	90	9,00	0,9542	0,391
H_2L^{26}	<i>m</i> -NO ₂	6	94	15,67	1,1951	0,710
H_2L^{27}	<i>n</i> -NO ₂	4	96	24,00	1,3802	0,778

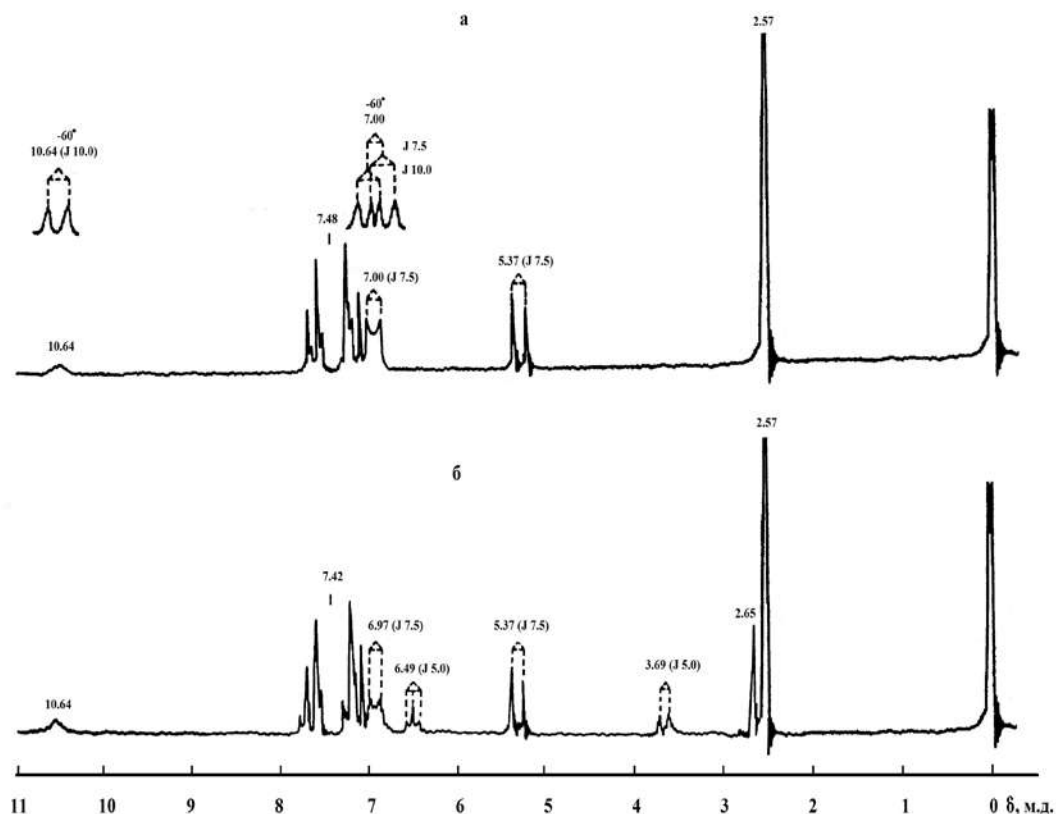


Рис.7. Спектр ПМР раствора диметилгидразона *n*-бромбензоилуксусного альдегида (H_2L^{25}) в CCl_4 : непосредственно после приготовления раствора – (а) и равновесная таутомерная смесь – (б).

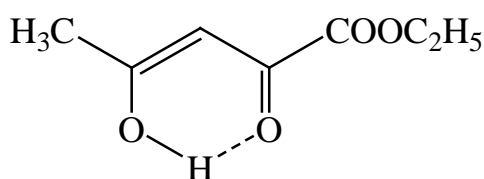
уравнениях, описывающих таутомерное равновесие в указанных сериях β -дикарбонильных соединений, близки к значениям константы ρ , характеризующих изученные нами диметилгидразоны ароилуксусных альдегидов. Согласно литературным данным [36,37,71-79], переход от β -дикарбонильных соединений к их азотистым производным обычно хорошо коррелирует с увеличением доли сопряженного таутомера, однако, обратное явление имеет место для ароилуксусных альдегидов и их диметилгидразонов; первые существуют исключительно в енольной форме, а вторые в растворах – как равновесие таутомерные смеси.

Это наглядно выявляет стабилизацию кетоиминной формы в диметилгидразонах H_2L^{20} - H_2L^{27} , связанных с реализацией p - π -сопряжения неподеленной электронной пары второго атома азота с $C=N$ связью. Соединения H_2L^{20} - H_2L^{27} представляют собой, по-видимому, первый пример азотистых производных β -кетоальдегидов, способных к таутомерным превращениям.

ГЛАВА II. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КЕТОЭФИРОВ

Производные ацилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа кетоальдегидов и кетоэфиров зарекомендовали себя как перспективные объекты с точки зрения изучения прототропных, кольчато-цепных и кольчато-кольчатых равновесий. Это обусловило выбор ацилгидразинов в качестве нуклеофилов в настоящей работе.

Взаимодействием диалкилоксалатов и соответствующих метилкетонов получены метиловые и этиловые эфиры 2,4-диоксокарбоновых кислот. Согласно данным ПМР спектроскопии полученный образец – этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты существует в кето-енольной форме. Об этом свидетельствуют сигналы от протонов CH_3 и CH_2 -групп этильного радикала сложноэфирного фрагмента молекулы в виде триплета и квадруплета при δ 2,26 и 4,36 м.д., сигнал от 3 протонов CH_3 -группы при карбонильной группе зафиксированы при δ 1,30 м.д. Сигналы от единичных протонов винильной и гидроксильной групп резонируют при δ 6,37 и 7,28 м.д., соответственно, что свидетельствует об образовании хелатной BMBC (рис.8).



VII

2.1. Синтез и исследование пара-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты

Ацил- и тиацилгидразоны 1,3-дикетонов представляют крайне интересный в отношении таутомерных возможностей класс соединений, внимание к которым постоянно растет [80-88]. Интерес к тонкому строению ацил-

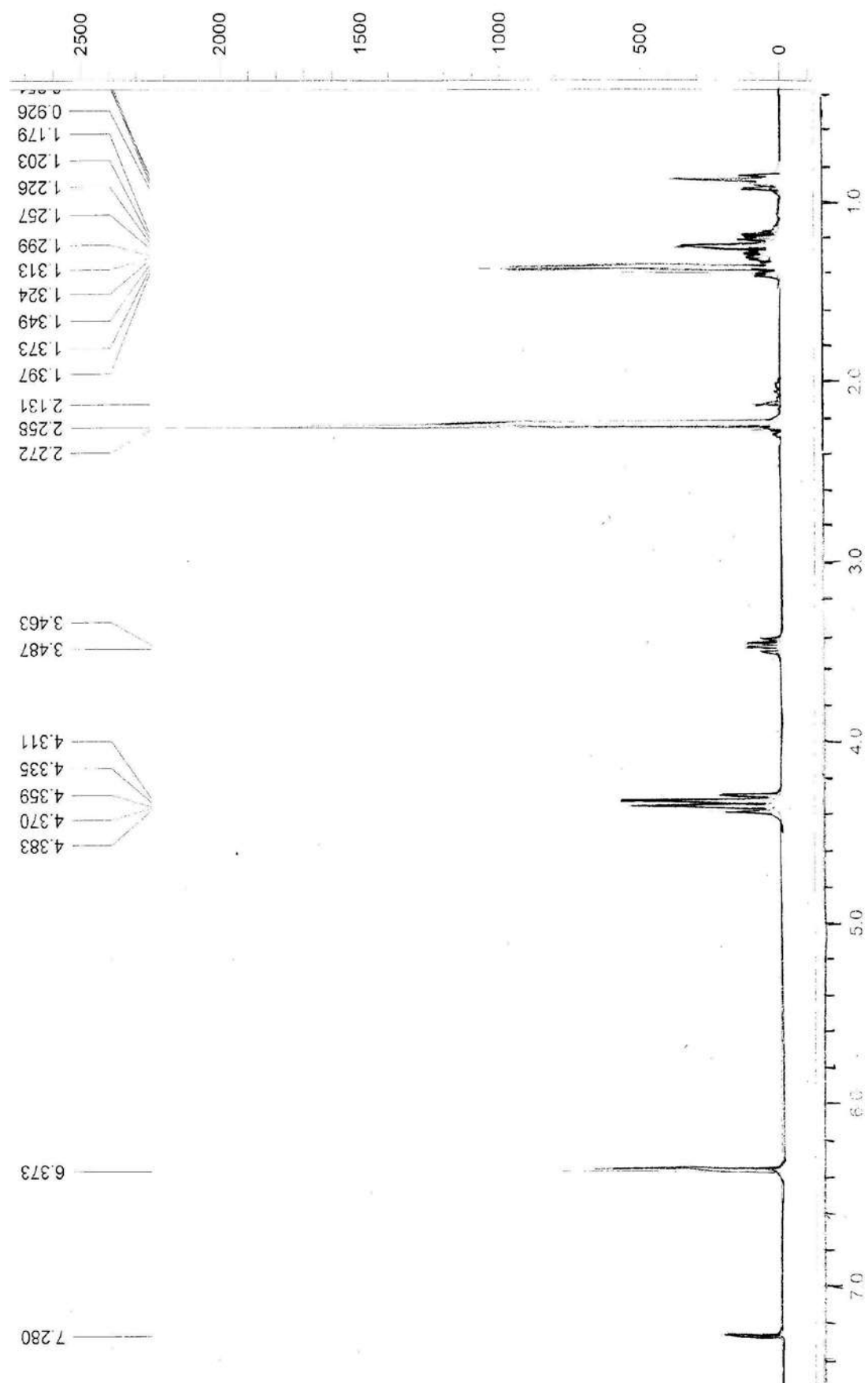
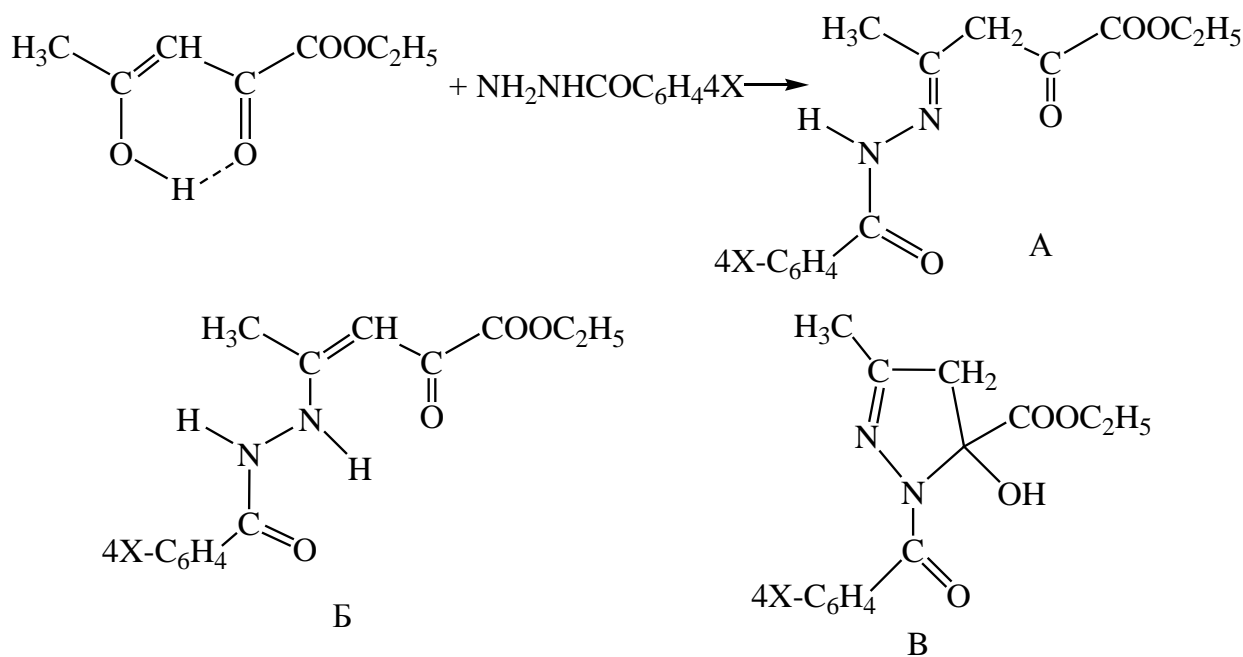


Рис. 8. Спектр ПМР этилового эфира 2,4-диоксгексановой кислоты (VII) в растворе CDCl_3 .

гидразонов обусловлен, прежде всего, тем, что они способны находится в различных таутомерных формах. В зависимости от структурных особенностей дикарбонильного компонента в ряду ацилгидразонов 1,3-дикетонов можно ожидать тройного кольчато-цепного равновесия между линейными (гидразон, энгидразин) и циклическим 1-ацил-5-гидрокси-2-пиразолиновым таутомерными формами. Сразу отметим, что парное прототропное равновесие наблюдалось для ацилгидразонов как 1,3-кетозэфиров, так и для производных 1,3-кетоальдегидов [20-27,29-31,33,35-37].

В ряде работ было изучено строение продуктов конденсации этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты (VII) с гидразидами *para*-замещенных ароматических кислот [37,38,42-44]. Судя по данным ПМР спектроскопии свободный 1,3-кетозэфир, а именно, этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты находится в кето-енольной форме (табл. 11, схема 11).



VIII

$\text{X} = \text{H}$ (H_2L^{32}), NO_2 (H_2L^{33}), $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (H_2L^{34}).

Схема 11

Состав и строение полученных ацилгидразонов (H_2L^{32} – H_2L^{34}) (VIII) на

основе кетозэфира (VII) было установлено методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектров:

Полоса валентных колебаний связи C=O этильной группы сложноэфирного фрагмента β-дикетонной части молекулы соединений $H_2L^{32}-H_2L^{34}$ наблюдается при 1750-1765 cm^{-1} . Для ИК спектров этих соединений характерной является широкая полоса валентных колебаний в области ~3400 cm^{-1} $\nu_{(O-H)}$, полоса поглощения валентного колебания амидного фрагмента $\nu_{(C=O)}$ зафиксирована около 1660-1680 cm^{-1} . В спектрах ИК соединений в области валентных колебаний кратных связей имеются интенсивные полосы поглощения в области 1633, 1595, 1574, 1558 и 1490 cm^{-1} . Полоса поглощения при 1633 cm^{-1} свидетельствует о наличии связи C=N, остальные полосы поглощения принадлежат колебаниям полуторных связей ароматического кольца и деформационным колебаниям связи N-H. Анализ спектров ИК свидетельствует о том, что синтезированные соединения $H_2L^{32}-H_2L^{34}$ в твердом состоянии, главным образом, находятся в циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой таутомерной форме (A). Однако ИК спектроскопия не позволяет указать на регионаправленность протекания реакции конденсации по карбонильной группе, соседней с CH_3 или $COOC_2H_5$ фрагменту и результаты носят противоречивый характер.

В целях однозначного доказательства выводов о строении полученных соединений $H_2L^{32}-H_2L^{34}$ были сняты их ПМР спектры в растворе $CDCl_3$. Спектры ПМР свидетельствуют о сохранении циклической таутомерной формы (B). В качестве примера приводится ПМР спектр соединения H_2L^{32} , снятого непосредственно после приготовления раствора. Особо важную информацию несут сигналы протонов метиленовой группы пиразолинового цикла несимметричными дублетными сигналами при δ 3,00 и 3,28 м.д., образующих типичную АВ-систему с КССВ $J_{AB}=21$ Гц (рис. 9-11, табл. 11). Это обусловлено наличием центра хиральности в составе молекулы, в качестве

которого выступает атом углерода в четвертом положении 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла [32,34-38,42-44,80-83]. Протоны этильной группы образуют характерную картину триплет и квадруплетных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей как 3:2 при δ 1,28 и 4,34 м.д. Далее протоны фенильного кольца бензгидразидного фрагмента (5H) резонируют в виде несколько уширенного мультиплетного сигнала с центрами при δ 7,46 и 7,93 м.д. Сигнал от одиночного протона гидроксильной группы, связанной с пятым атомом углерода 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла наблюдается при δ 7,28 м.д. (табл. 11). Заместители в *пара*-положении бензольного кольца амидной части молекулы своей электронодонорной или электроноакцепторной природой сильно влияют на химические сдвиги сигналов протонов всех заместителей и функциональных групп молекулы (рис. 9-11, табл. 11) [32,34, 36-38,80,81]. Особенно это заметно для сигналов от протонов ароматического ядра и атома углерода в 4 положении пиразолинового цикла. Под влиянием электроноакцепторной нитрогруппы сигналы этих протонов резонируют в области более слабых полей для соединения H_2L^{33} по сравнению с H_2L^{32} , так сигналы от протонов бензольного кольца смещены на δ 0,35-0,61 м.д., для соединения H_2L^{34} , где в *пара*-положении бензольного кольца введена электронодонорная N,N-диметиламинная группа эти же сигналы смещены в области сильного поля до δ 0,75 м.д. (рис. 11, табл. 11). Обсуждаемые данные исследований вполне соответствует ранее полученным результатам для подобного класса соединений и хорошо согласуются с этими выводами [29,30,33,34,36-38,42,44,80-83]. Примерно такие же изменения наблюдаются при детальном обсуждении отнесения химических сдвигов резонируемых сигналов двух стерически неэквивалентных протонов, соседствующих с хиральным центром и образующих типичную AB-систему под действием ассиметрического атома C в положении 5 оксипиразолинового гетероцикла (рис. 9–11, табл. 11).

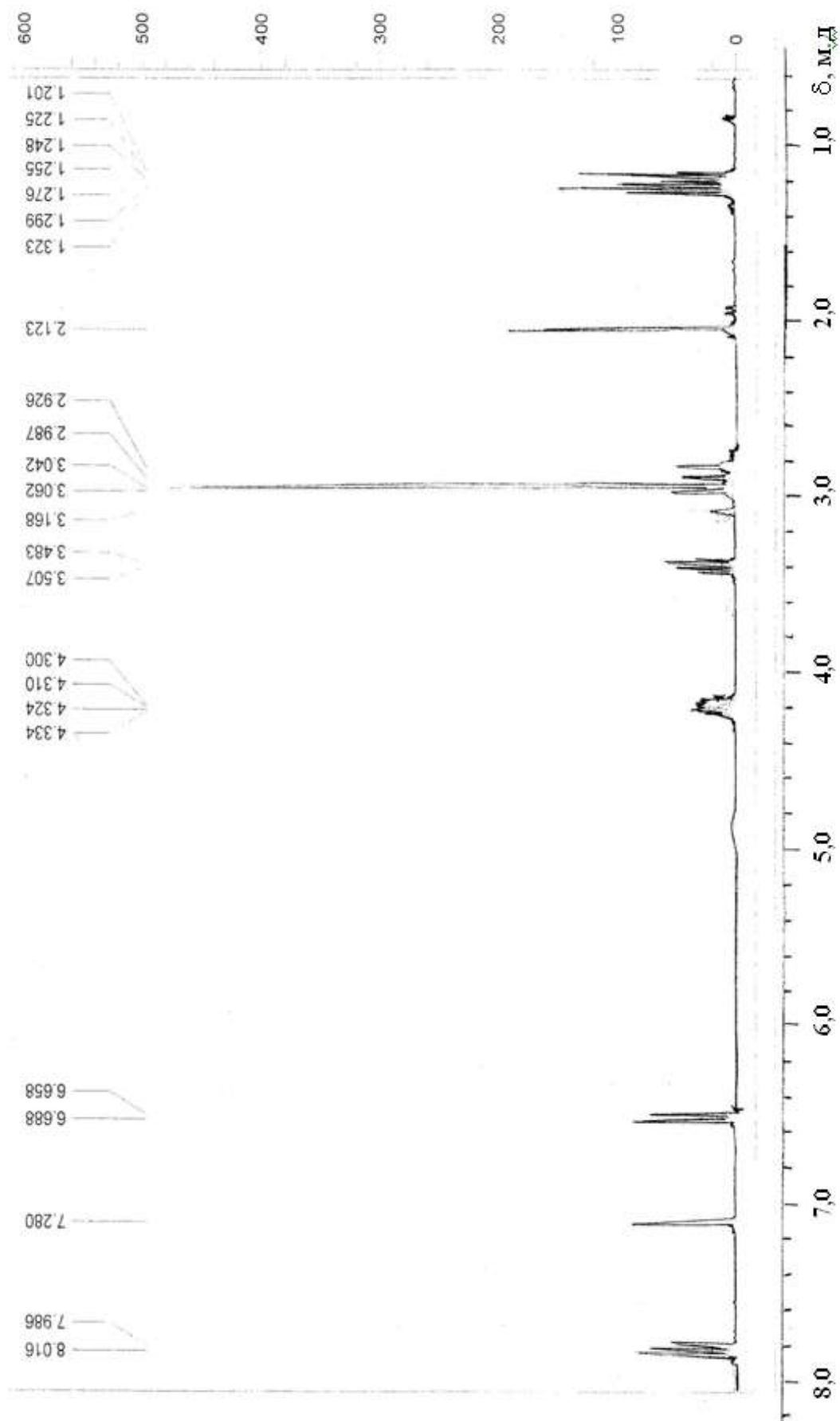


Рис. 9. Спектр ПМР бензоилгидразона этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты (H_2L^{32}) в растворе CDCl_3 .

Таблица 11.

Параметры ПМР спектров этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты (VII) и его *пара*-замещенных бензоилгидразонов (H_2L^{32} – H_2L^{34}) в растворе в растворе CDCl_3 , δ , м.д.^{a)}

№	$\text{CH}_3\text{-CO}$	$\text{CH}_3\text{-CN}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_2^{6)}$	OH	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$
VII	2,26	-	1,37	4,35	-	6,37	-	-
H_2L^{32}	-	2,11	1,28	4,34	3,00; 3,28	7,28	7,46; 7,93	-
H_2L^{33}	-	2,12	1,30	4,36	3,03; 3,28	7,28	8,07; 8,28	-
H_2L^{34}	-	2,12	1,27	4,32	2,98; 3,17	7,28	6,68; 8,00	3,04
Примечание. ^a Имеются примеси линейной гидразонной таутомерной формы (A). ⁶ Система AB, J_{AB} 19-21 Гц.								

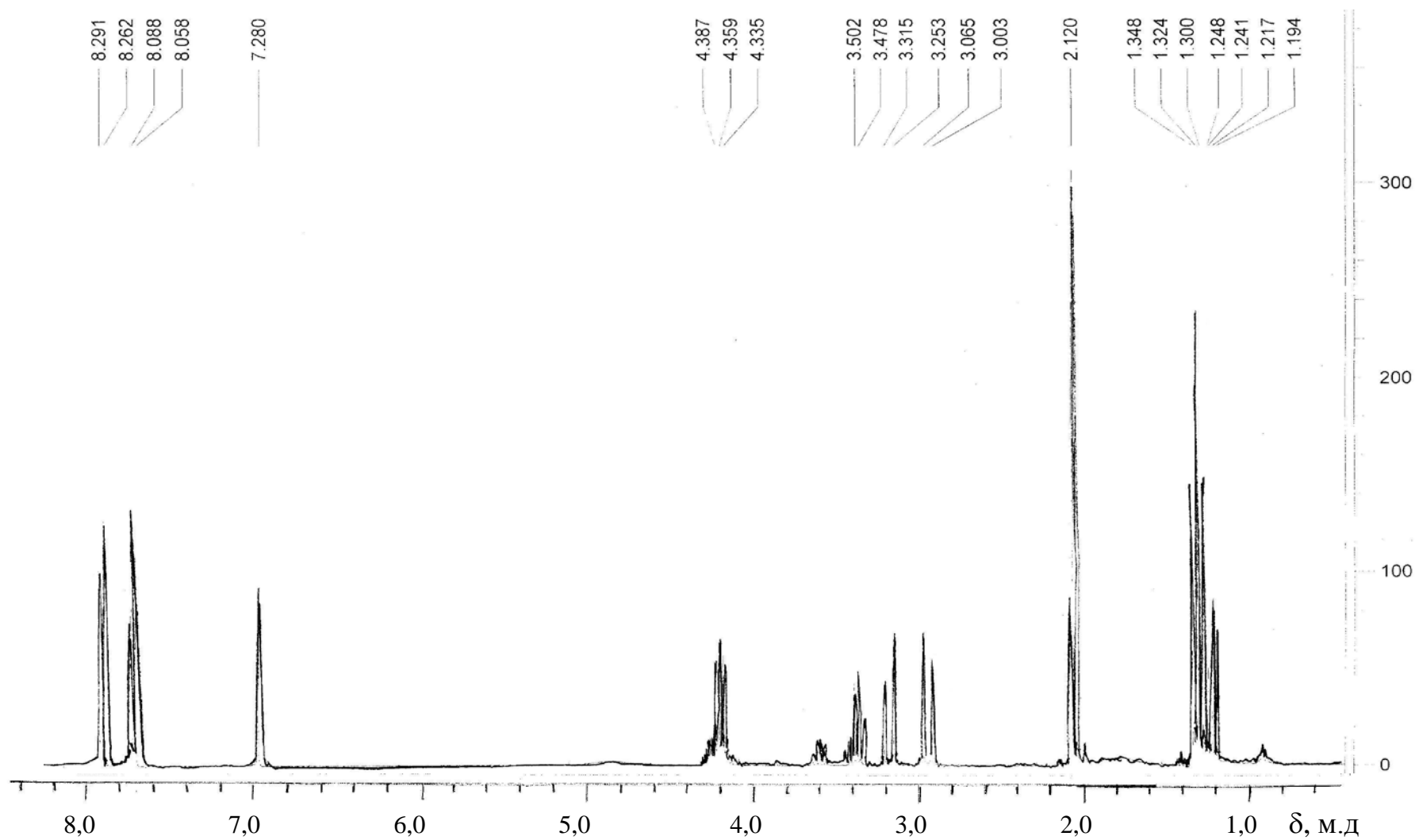


Рис. 10. Спектр ПМР *para*-нитробензоилгидразона 2,4-диоксопентановой кислоты (H_2L^{33}) в растворе $CDCl_3$.

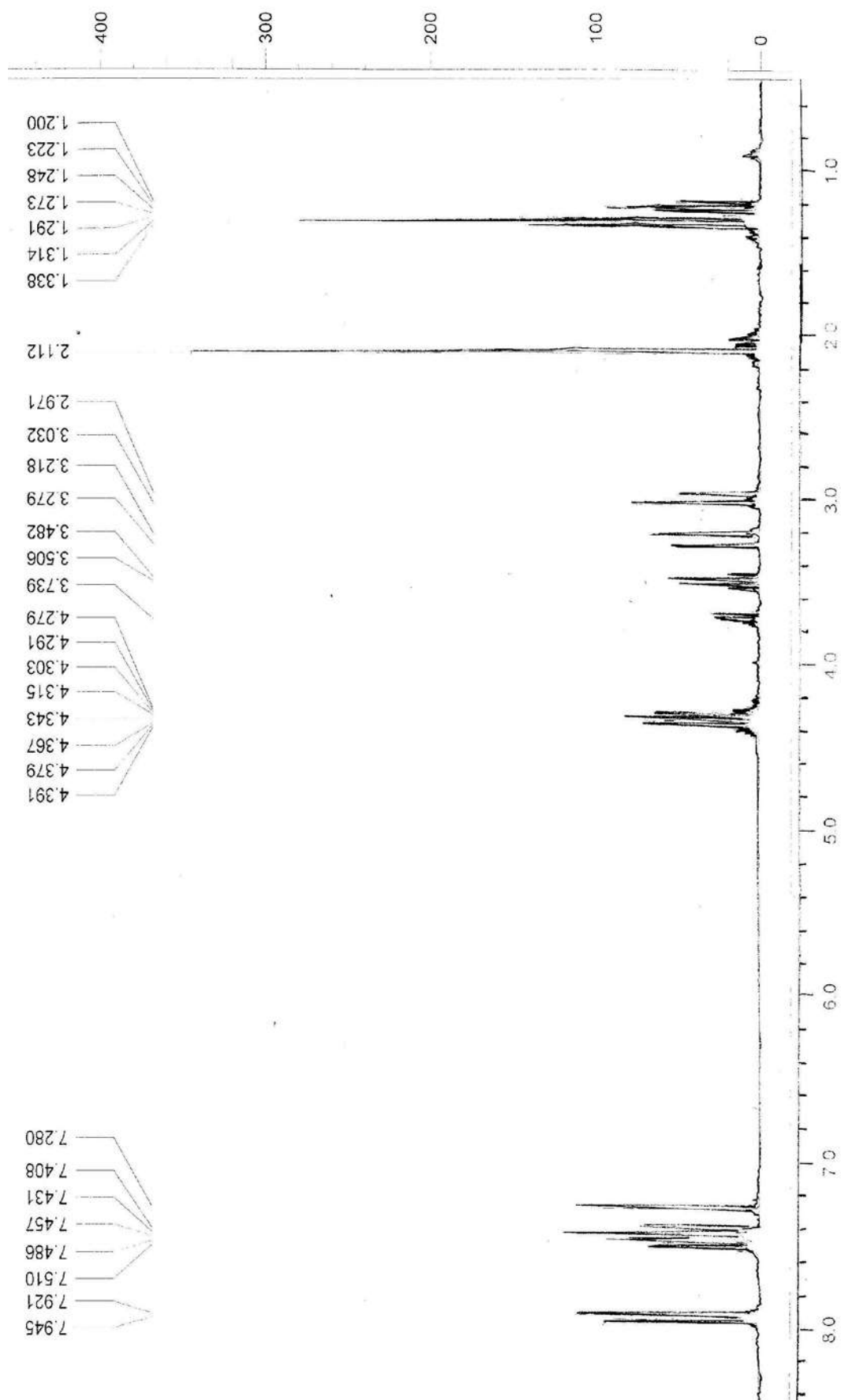


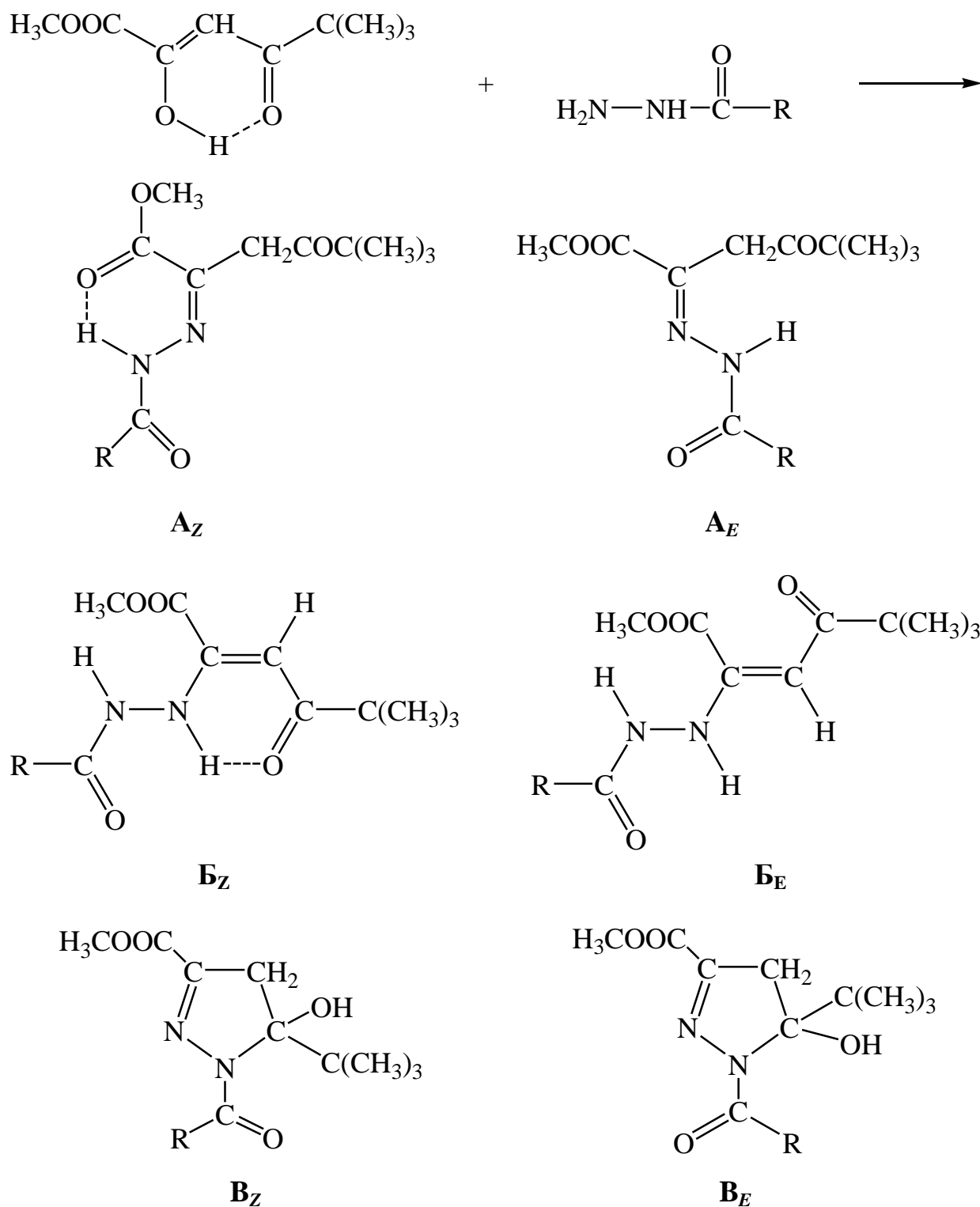
Рис. 11. Спектр ПМР *para*-диметиламинобензоилгидразона этилового эфира 2,4-диоксипентановой кислоты (H_2L^{34} в растворе CDCl_3).

2.2. Таутомерия в ряду ацилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот

В первой главе было показано, что продукты конденсации таких кетоальдегидов, как бензоилуксусный альдегид и формилпинаколин, существуют согласно данным ПМР спектроскопии в гидразонной А, енгидразинной Б и циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой (В) таутомерных формах [26,28,30-33,42-44,53,80,81]. Продукты конденсации метиловых эфиров 4-арил-2,4-диоксобутановых кислот с бензоилгидразином, представляют собой таутомерные смеси гидразонной и циклической 5-гидроксипиразолиновой форм ($H_2L^{35}-H_2L^{45}$) [24,32,35-38,42-44, 80,81].

Далее обсуждается строения продуктов конденсации метилового и этилового эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с гидразидами алифатических и ароматических кислот. Взаимодействием спиртовых растворов эквимольных количеств кетоэфира со спиртовыми растворами ацил- и ароилгидразинов получены соединения ($H_2L^{35}-H_2L^{45}$) (Схема 12).

Для них потенциально возможны смеси гидразонной, енгидразинной и 5-оксипиразолиновой форм, что позволяет выявить связь между положением кольчато-цепного равновесия и электронными и стерическими свойствами заместителя гидразонной компоненты. Взаимодействие выбранного 1,3-дикарбонильного соединения с ацилгидразинами протекает региоспецифично. Можно с уверенностью сказать, что полученные соединения являются продуктами конденсации по карбонильной группе, смежной с оказывающей активирующее влияние сложноэфирной группировкой. Атаке по альтернативной карбонильной группе препятствует большой эффективный объем соседнего *трет*-бутильного радикала [24,28,33-38,80]. Сначала рассмотрим продукты конденсации с гидразидами ароматических кислот ($H_2L^{35}-H_2L^{40}$). Они в кристаллическом состоянии обладают Е-гидразонной структурой (A_E) IX. В растворах устанавливается равновесие, включающее



IX

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{X-}n\text{apa}$, $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (H_2L^{35}), OCH_3 (H_2L^{36}), CH_3 (H_2L^{37}), H (H_2L^{38}), Br (H_2L^{39}), NO_2 (H_2L^{40}); $\text{R} = \text{H}$ (H_2L^{41}), CH_3 (H_2L^{42}), C_2H_5 (H_2L^{43}), *u3o*- C_3H_7 (H_2L^{44}), *трет.*- C_4H_9 (H_2L^{45}).

Схема 12

конфигурационные *Z*, *E* изомеры А и Б, и циклическую 5-оксипиразолиновую форму В. В спектрах ПМР этих соединений в CDCl_3 , снятых непосредственно после приготовления образцов и отражающих строение в кристаллическом состоянии, имеется по одному набору резонансных сигналов, соответствующих одному из стереоизомеров гидразонной формы (А). В спектрах, снятых через несколько десятков секунд, наблюдается появление второго набора сигналов, принадлежащих циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой форме (В). Столь быстрое появление циклической формы (В) является указанием на то, что в кристаллическом состоянии соединения имели *E*-гидразонное строение (A_E), непосредственно допускающее внутримолекулярную атаку NH-функции гидразонного фрагмента на атом углерода карбонильной группы. Дальнейшие временные изменения спектров ПМР подтверждает этот вывод. В спектрах снятых через несколько часов после приготовления образцов, возникает ещё один набор резонансных сигналов, соответствующий второму стереоизомеру гидразонной формы. Сигнал протона NH-функции возникающего диастереоизомера гидразонной формы находится в области более слабых полей, чем соответствующий сигнал первоначального стереоизомера этой формы. Это заставляет принять *Z*-конфигурацию для возникающего стереоизомера (A_Z). При *Z*-построении возможно образование прочной внутримолекулярной хелатной водородной связи (ВМВС), что как раз и должно приводить к смещению сигнала связи N–H в область более слабых полей (табл. 12). Соответственно первоначальный стереоизомер гидразонной формы имеет *E*-конфигурацию (A_E).

Вид спектров соединений (H_2L^{35} - H_2L^{40}) перестает меняться только через много дней; устанавливается равновесие, в котором принимают участие *Z*(A_Z)- и *E*(A_E)-стереоизомеры линейной гидразонной формы и циклическая 5-гидрокси-2-пиразолиновая форма (В). Ни в одном случае не наблюдается появление сигналов, которые можно было бы отнести третьей

Таблица 12.

Параметры спектров ПМР ароилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{35} - H_2L^{40}), δ , м.д.^{a)}

№ соединения	<i>n</i> -X	Линейная гидразоная форма (A)								Циклическая 5-гидрокси-2-пиразолиновая форма (B)			
		A_Z				A_E							
		(CH ₃) ₃ C	CH ₂	OCH ₃	NH	(CH ₃) ₃ C	CH ₂	OCH ₃	NH	(CH ₃) ₃ C	CH ₂ ^{б)}	OCH ₃	NH
H_2L^{35}	N(CH ₃) ₂	1,18	3,88	3,78	13,26	1,20	4,01	3,87	11,39	1,05	3,09; 3,40	3,83	6,49
H_2L^{36}	OCH ₃	1,18	3,94	3,83	13,32	1,23	4,09	3,90	11,44	1,07	3,15; 3,47	3,83	6,30
H_2L^{37}	CH ₃	1,17	3,92	3,83	13,34	1,20	4,06	3,90	11,47	1,06	3,10; 3,42	3,85	6,21
H_2L^{38}	H	1,18	3,93	3,83	13,33	1,20	4,06	3,90	11,54	1,06	3,10; 3,42	3,84	6,14
H_2L^{39}	Br	1,18	3,92	3,83	13,39	1,20	4,09	3,90	11,58	1,05	3,13; 3,45	3,86	6,02
H_2L^{40}	NO ₂	1,19	3,94	3,87	13,48	1,23	4,14	3,93	11,65	1,09	3,19; 3,49	3,87	5,80
Примечание. ^a Не приведены сигналы протонов ароматического кольца и заместителей в ароматическом кольце. ^б Система AB, $J_{AB} = 19-20$ Гц.													

таутомерной форме – енгидразинной (Б). В таблице 13 приведены результаты определения таутомерного состава растворов соединений (H_2L^{35} - H_2L^{40}) в растворе $CDCl_3$. Кольчато-цепное равновесие смещено в сторону открытой гидразонной формы (А). Ее доля падает, правда, очень незначительно при введении в ароматическое ядро N-ароильного радикала электроноакцепторных заместителей. Изначально можно было ожидать малой зависимости кольчато-цепного равновесия от природы заместителя в ароматическом ядре. Гидразонная (А) и циклическая (В) формы обладают идентичными системами сопряжения и должны одинаковым образом реагировать на изменение в электронных свойствах указанного заместителя [21-24,28,32-38,80]. Внутри гидразонной формы преобладающим является Z-диастереомер (A_Z), что, очевидно, обязано стабилизации благодаря образованию хелатной ВМВС. Конфигурационное равновесие в серии соединений (H_2L^{35} - H_2L^{40}) сохраняется примерно постоянным [24-28].

Таблица 13.

Таутомерный состав ароилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{35} - H_2L^{40}), 10%-ные растворы в $CDCl_3$

№ соединения	<i>n</i> -X	Гидразонная форма (А)		Циклическая форма (В), %
		A_Z , %	A_E , %	
H_2L^{35}	$N(CH_3)_2$	75	17	8
H_2L^{36}	OCH_3	76	14	10
H_2L^{37}	CH_3	75	15	10
H_2L^{38}	H	83	5	12
H_2L^{39}	Br	83 ^a		17
H_2L^{40}	NO_2	70	6	24
Примечание: ^a Определить точный конфигурационный состав не удастся.				

В спектрах ПМР (рис 12,13, табл. 12) сигнал протона связи NH *E*-гидразонной формы (A_E) смещается в область более слабых полей при введе-

нии электроноакцепторных заместителей в ароматическое ядро N-ароильного радикала, что вполне объяснимо увеличением кислотности этой связи. Более интересным является достаточно выраженной низкочастотное смещение сигнала протона связи NH Z-гидразонной формы (A_Z), обладающей хелатной ВМВС. Для однотипных соединений это рассматривается как указание на упрочнение ВМВС. В Z-гидразонной форме (A_Z) прочность ВМВС должна определяться электронной плотностью на атоме кислорода связи C=O сложноэфирной группировки и кислотностью протона NH-функции. При переходе от электронодонорных заместителей в ароматическом ядре к электроноакцепторным, с одной стороны, падает интенсивность сопряжения неподеленной пары электронов второго атома азота со связью C=O сложноэфирного радикала, что уменьшает основность атома кислорода этой связи. Этот фактор должен ослаблять ВМВС. С другой стороны, при указанных изменениях увеличивается кислотность связи, что приведет к упрочнению ВМВС. Смещение сигнала связи в область более слабых полей при введении электроноакцепторных заместителей показывает, что прочность ВМВС в Z-гидразонной форме соединений ($H_2L^{35}-H_2L^{40}$) определяется, прежде всего, кислотностью иминного протона NH. Введение в ароматическое ядро электронодонорных заместителей сигнал связи OH циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой формы (B) смещается в область более слабых полей (табл. 33). Очевидно, в этой форме реализуется E' -конформационное построение ($B_{E'}$) относительно амидной связи C–N. При таком построении возможно образование ВМВС между связью C=O ароильного радикала и связью OH. Прочность этой ВМВС будет определяться электронной плотностью на атоме кислорода связи C=O, она должна возрастать при введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро; это и может быть ответственным за наблюдаемое низкочастотное смещение сигнала протона связи OH.

Далее кратко обсуждается строение продуктов конденсации с гидразидами

алифатических кислот ($\text{H}_2\text{L}^{41}\text{-H}_2\text{L}^{45}$). В твердом состоянии продукт конденсации с формилгидразином (H_2L^{41}) существует в циклической форме (В), продукты взаимодействия с гидразидами остальных кислот ($\text{H}_2\text{L}^{42}\text{-H}_2\text{L}^{45}$) имеют *E*-гидразонное строение (A_E). Такой вывод сделан на основании ПМР спектров, снятых непосредственно после приготовления растворов, когда таутомерные и конфигурационные переходы ещё не успели совершиться. В растворе CDCl_3 соединение H_2L^{41} существует исключительно в циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой форме (В) (табл. 13), соединения ($\text{H}_2\text{L}^{42}\text{-H}_2\text{L}^{45}$) – равновесные смеси геометрических изомеров гидразонной формы (А) и циклической формы (В). Приведенные в табл. 13 результаты количественного определения таутомерного состава показывают, что увеличение объема заместителя в *N*-ацильной части уменьшает долю 5-гидрокси-2-пиразолиновой формы (В) в равновесной смеси. Увеличение объема *N*-ацильного заместителя затрагивает стерические взаимодействия относительно амидной связи C-N как в гидразонной форме (А), так и в 5-гидрокси-2-пиразолиновой форме (В). Более высокая чувствительность циклического таутомера (В) к стерическим требованиям указанного заместителя – отражение того, что здесь в стерические взаимодействия относительно амидной связи C-N вступают элементы жесткой циклической системы. Внутри гидразонной формы (А) преобладающим, как и в случае соединений ($\text{H}_2\text{L}^{35}\text{-H}_2\text{L}^{40}$), является *Z*-диастереомер (A_Z), способный к образованию хелатной ВМВС (табл. 13)[26-29,31,36].

В спектрах ПМР соединений ($\text{H}_2\text{L}^{41}\text{-H}_2\text{L}^{45}$) сигнал протона NH -связи *Z*-гидразонной формы (A_Z) постепенно смещается в область более слабых полей (табл. 14). Очевидно, стремление понизить возникающие при возрастании объема *N*-ацильного заместителя стерические взаимодействия относительно амидной связи C-N заставляет сближаться участвующие в образовании ВМВС функции, что приводит к упрочнению этой связи и



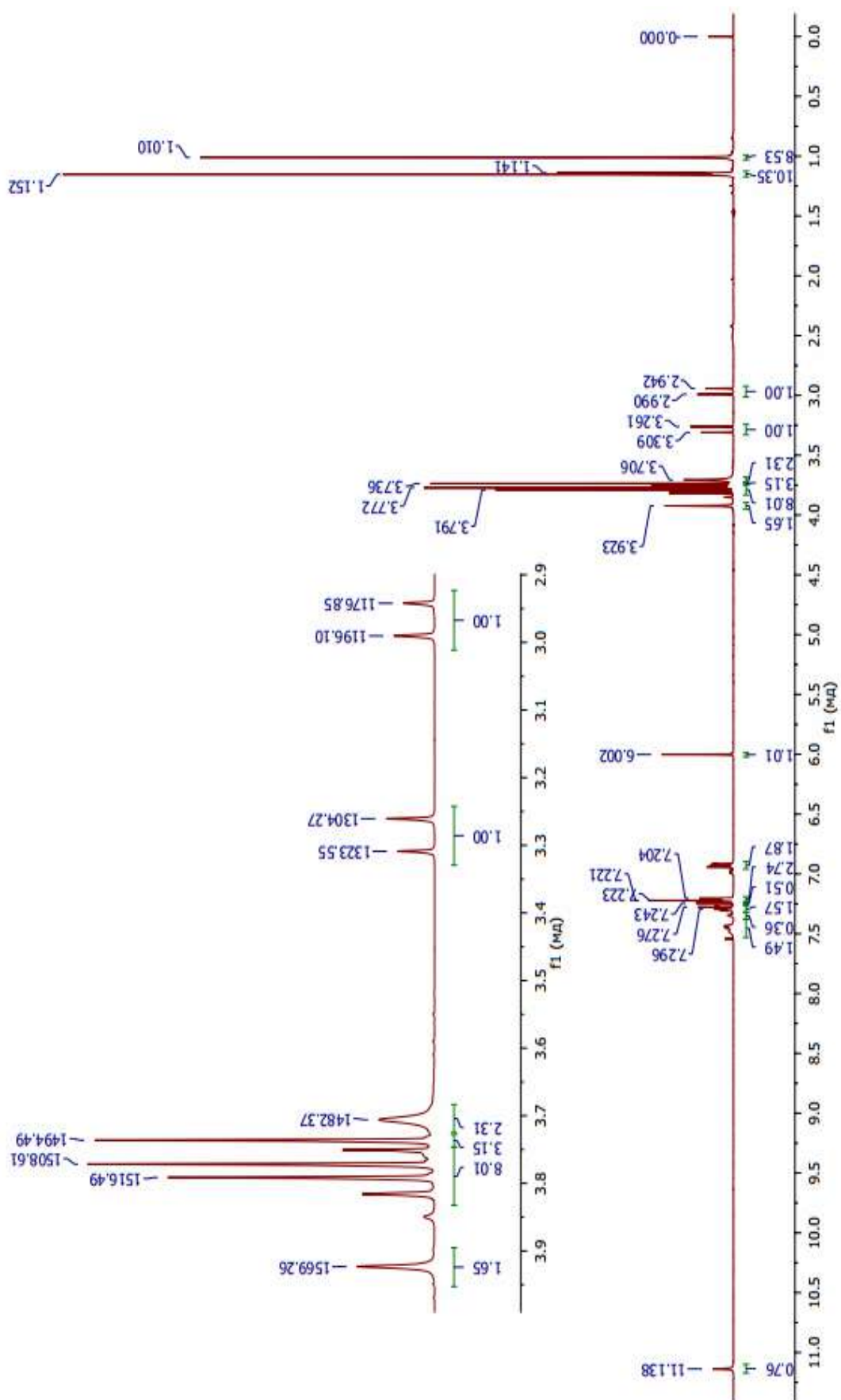


Рис. 13. Спектр ПМР *пара*-метоксibenзоилгидразона метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогоксановой кислоты (H_2L^{36}) в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMSO}-d_6$.

Таблица 14.

Параметры спектров ПМР алканоилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ($H_2L^{41}-H_2L^{45}$) в растворе в растворе $CDCl_3$, δ , м.д.^{а)}

№ соеди- нения	R	Линейная гидразоновая форма (A)				Циклическая 5-гидрокси-2- пиразолиновая форма (B)	
		A _Z		A _E			
		CH ₂	NH	CH ₂	NH	CH ₂ ⁶⁾	ОН
H ₂ L ^{41, в)}	H ^{в)}	—	—	—	—	3,00; 3,27 3,13; 3,47	5,00
H ₂ L ⁴²	CH ₃	3,68	11,90	3,95	10,42	3,07; 3,35	5,54
H ₂ L ⁴³	C ₂ H ₅	3,69	11,88	3,96	10,41	3,05; 3,34	5,53
H ₂ L ⁴⁴	<i>Изо</i> -C ₃ H ₇	3,71	12,56	3,96	10,69	3,04; 3,34	5,72
H ₂ L ⁴⁵	<i>Трет.</i> -C ₄ H ₉	3,84	12,84	3,95	10,81	2,96; 3,29	6,54

Примечание. ^{а)} – Не приведены сигналы протонов *трет.*-бутильного радикала, метоксильной группы, заместителя N-ацильного радикала. ⁶⁾ – Система AB, J_{AB} 18–20 Гц. ^{в)} – Смесь *Z'*- и *E'*-конформационных изомеров.

соответственно к смещению сигнала от протона NH в область более слабых полей. Аналогичное слабopольное смещение наблюдается и для сигнала протона NH *E*-гидразонной формы (A_E) соединений (H_2L^{42} - H_2L^{45}). Это можно рассмотреть как указание на существование ВМВС между NH функцией и кетонной связью C=O, упрочняющейся при увеличении объема заместителя в N-ацильной части благодаря сближению взаимодействующих элементов молекулы. В спектрах ПМР соединения (H_2L^{41}) циклическая 5-гидрокси-2-пиразолиновая форма (B) характеризуется двумя наборами резонансных сигналов. Очевидно, эта форма представлена двумя конформационными изомерами, отличающимися расположением заместителей относительно амидной связи C–N; соотношение стереоизомеров в растворе в $CDCl_3$ 78:22. Преобладающему конформеру принадлежат более низкопольные сигналы протонов $C(CH_3)_3$ - и CH_2 -группировок и более высокопольный сигнал протонов метоксильной группы сложноэфирного радикала, минорному конформеру – более высокопольные сигналы протонов *трет*-бутильной и метиленовой группировок и более низкопольный сигнал протонов метоксильной группы. Протоны связи OH обоих конформационных изомеров дают один общий сигнал. Отнесение сигналов было выполнено на основании следующих соображений. *Z'*-конформер ($B_{Z'}$) является более полярным, чем *E'*-конформер ($B_{E'}$); поэтому использование полярных растворителей должно смещать конформационное равновесие в сторону *Z'*-конформационного изомера. При переходе от $CDCl_3$ к $DMCO-d_6$ падает относительная интенсивность первого набора сигналов (соотношение изомеров 69:31) (Табл. 15). Следовательно, первый набор сигналов, принадлежащий преобладающему конформеру, относится к менее полярному *E'*-конформеру. В спектрах ПМР продуктов конденсации с гидразидами остальных карбоновых кислот (H_2L^{42} – H_2L^{45}) циклическая форма (B) характеризуется одним набором резонансных

Таблица 15.

Таутомерный состав алканоилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ($H_2L^{41}-H_2L^{45}$), 10%-ные растворы в $CDCl_3$

№ соединения	R	Гидразонная форма (A)		Циклическая форма (B), %
		A_Z , %	A_E , %	
H_2L^{41}	H	—	—	100 ^a
H_2L^{42}	CH ₃	17	8	75
H_2L^{43}	C ₂ H ₅	23	8	69
H_2L^{44}	Изо-C ₃ H ₇	27	8	65
H_2L^{45}	Трет.-C ₄ H ₉	69	5	26
Примечание. ^a Смесь Z' - и E' -конформационных изомеров, $[Z']:[E'] = 22:78$.				

сигналов. Очевидно, мы имеем дело с существенным или скорее даже с полным смещением конфигурационного равновесия относительно амидной связи C–N в сторону одного из конформационных изомеров. Это должен быть стерически более благоприятный E' -конформер ($B_{E'}$). С этим согласуется наблюдаемое смещение сигнала протона связи OH в спектрах ПМР при увеличении объема заместителя в N-ацильной части (табл. 35). В E' -конформации, как это уже упоминалось при рассмотрении соединений ($H_2L^{35}-H_2L^{40}$), возможно образование ВМВС между связями OH и C=O. Увеличение объема N-ацильного заместителя может заставить сближаться протондонорную и протонакцепторную функции, увеличивать прочность ВМВС, что и найдет свое отражение в соответствующем низкопольном смещении сигнала протона связи OH [23-31,36,37].

В заключение следует отметить, что вид таутомерного равновесия для изучаемых соединений ($H_2L^{35}-H_2L^{45}$) не меняется при переходе от $CDCl_3$ к $Py-d_5$ и $DMCO-d_6$, в равновесии участвуют гидразонная (A) и циклическая 5-

гидроксн-2-пнразолиновая (В) формы. Ранее при изучении таутомерии ацилгидразонов других β -днкарбонильных соединений было показано, что применение и особенно ДМСО- d_6 в качестве растворителя благоприятствует второй возможной таутомерной форме – энгндразин (Б). В случае соединений ($H_2L^{35}-H_2L^{45}$), как показывает эксперимент, использование этих растворителей далеко не достаточно, чтобы вызвать появление энгндразинного таутомера.

Таким образом, на примере бензоилгидразонов метиловых эфиров 2,4-диокснбутановых кислот нами был реализован довольно необычный для азотистых производных β -дикетонсв тип таутомерного равновесия, где отсутствует столь характерная для азотистых производных β -кетсвэфиров кетсвенаминная (кетсвенгндразинная) форма [45,56].

2.3. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диокснгексановых кислот

Интересные результаты были получены при обсуждении строения продуктов конденсации этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диокснгексановой кислоты с ацил- и ароилгидразидами ($H_2L^{46}-H_2L^{56}$). Для них потенциально возможны, как и для метиловых аналогов, смеси гидразонной и 5-окснпнразолиновой форм, что позволяет выявить связь между положением кольчато-цепного равновесия и электронными и стерическими свойствами заместителя гидразонной компоненты. Можно с уверенностью сказать, что полученные соединения также являются продуктами конденсации по карбонильной группе, смежной сложносэфирной группировкой, что было установлено выше. Атаке по альтернативной карбонильной группе не позволяет большой эффективный объем соседнего *трет*-бутильного радикала (схема 13). Сначала рассмотрим продукты конденсации с гидразидами ароматических кислот ($H_2L^{46}-H_2L^{51}$), строение которых было

[illegible]

X

R= C₆H₄X-*napa*, X=N(CH₃)₂ (H₂L⁴⁶), OCH₃ (H₂L⁴⁷), CH₃ (H₂L⁴⁸), H (H₂L⁴⁹), Br (H₂L⁵⁰), NO₂ (H₂L⁵¹); R=H (H₂L⁵²), CH₃ (H₂L⁵³), C₂H₅ (H₂L⁵⁴), *iso*-C₃H₇ (H₂L⁵⁵), *пер.*-C₄H₉ (H₂L⁵⁶).

75

Изучение ИК спектра соединения H_2L^{50} в прессованной таблетке KBr, в области валентных колебаний кратных связей наблюдается целый ряд полос, в том числе и поглощение около 1740 см^{-1} (рис. 14, табл. 16). Это означает, что полученное соединение H_2L^{50} в твердом состоянии имеет именно линейное гидразонное (A_E) строение и конденсация нуклеофила идет по карбонилу сложноэфирной группы. Такой вывод подтверждают также отсутствие полос поглощений валентных колебаний $\nu_{(\text{O-H})}$ в области $\sim 3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и 1660 см^{-1} , отнесенные авторами к валентным колебаниям амидной группы $\nu_{(\text{C=O})}$. В спектрах ИК рассматриваемых лигандов ($\text{H}_2\text{L}^{46}\text{--}\text{H}_2\text{L}^{56}$) имеется интенсивная полоса поглощения в области $1680\text{--}1720\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о содержании свободной кетонной группы в полученных продуктах реакции. Отдельные полосы поглощения в области 2950 и 3030 см^{-1}

отнесены к валентным колебаниям $\nu_{(\text{C-H})}$ CH_3 - и CH -групп. При наличии в небольшом количестве смешанных конфигурационных изомеров циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой формы (B_Z и B_E) в твердом состоянии зафиксированы в ИК спектре полосы поглощения в области $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, характерные для $\nu_{(\text{O-H})}$ гидроксильных групп этой формы и удвоение сигналов C=O -групп вследствие их стерической и электронной неравноценности. В области характеристичных полос поглощения следует отметить наличие валентных колебаний $\nu_{(\text{C=O})}$ свободной сложноэфирной группы, проявляющаяся при 1735 см^{-1} . Интенсивные полосы поглощения в области $1735\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, соответствующей $\nu_{(\text{C=O})}$ несопряженной сложноэфирной группировки, также указывает на гидразонную структуру лиганда H_2L^{50} в твердом состоянии (рис. 14) [88,89,94,97]. В области валентных колебаний двойных связей наблюдаются интенсивные полосы поглощения около $3200\text{--}3290$, $1738\text{--}1750$, $1660\text{--}1680$, $1620\text{--}1630$, $1535\text{--}1560$ и $1260\text{--}1290\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 1633 см^{-1} свидетельствует о наличии связи C=N , остальные полосы поглощения принадлежат колебаниям полуторных связей аромати-

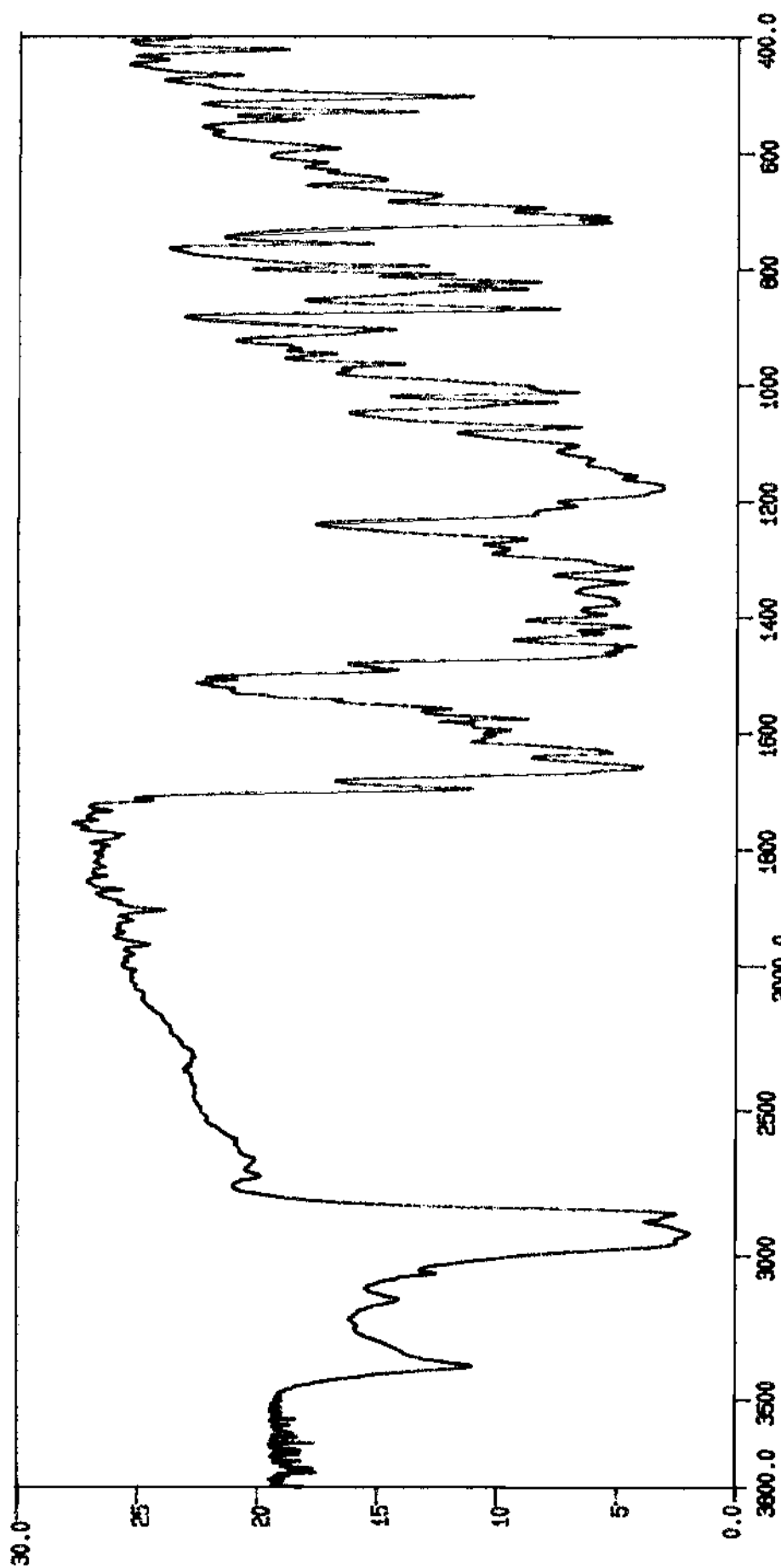


Рис. 14. ИК спектр *para*-бромбензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H₂L⁵⁰) строения X.

ческого кольца и деформационным колебаниям связи NH. Очевидно, если и устанавливается таутомерное равновесие, то гидразонная форма (А) остается преобладающей. ИК спектры остальных соединений ($H_2L^{46}-H_2L^{56}$) типа X во многом совпадают с ИК спектрами H_2L^{50} , имея небольшую разницу ввиду присутствия в составе лигандов различных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей кислотного остатка ацилгидразонной части молекул [98-100]. Однако ИК спектроскопия не позволяет указать на регионаправленность протекания реакции конденсации по карбонильной группе соседствующей $-C(CH_3)_3$ или $-COOC_2H_5$ фрагменту молекулы β -кетозфира и результаты носят несколько противоречивый характер [94-96].

Во-избежании двояких умозаключений и для однозначного доказательства выводов ИК спектроскопии о гидразонном строении (А) лигандов авторы перекристаллизацией органического соединения H_2L^{49} вырастили монокристаллы $C_{17}H_{22}N_2O_4$ и провели расшифровку кристаллической структуры методом РСА [39,105,106]. Кристаллы лиганда принадлежат к тетрагональной сингонии. Параметры кристаллической ячейки $a=9,6114(10)_2$, $b=9,6114(10)$, $c=18.1664(6)$ Å, $V = 1718.2(4)$ Å³, $Z = 2$, пр. гр. $P4_3$, $R_{int}=0,035$. Судя по длинам связей (табл. 37), O(1)–C(7) (1,224 Å), O(2)–C(9) (1,203 Å) O(4)–C(13) (1,207 Å) N(2)–C(8) (1,290 Å) являются двойными, хотя длина связи O(1)–C(7) (1,224 Å) несколько выпадает из этого ансамбля. Такая разница в значениях двойной связи, на наш взгляд, объясняется тем, что π -связь C=O-фрагмента ацильной части молекулы частично ослаблена, так как она вступает в π - π -сопряжение с единой π -орбиталью ароматического ядра. Атом C(7) имеет плоско-тригональную конфигурацию (sp^2 -гибридное состояние), вследствие чего наблюдается копланарное расположение атомов этого фрагмента молекулы в пространстве (рис.15, табл. 17). Об этом однозначно свидетельствуют и величины торсионных углов N(2)–N(1)–C(7)–O(1); O(1)–C(7)–C(6)–C(5); N(1)–C(7)–C(6)–C(1) и N(2)–N(1)–C(7)–C(6)

Таблица 16.

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах ацил- и ароилгидразонов
 этиловго эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ($\text{H}_2\text{L}^{46}\text{--H}_2\text{L}^{56}$) строения (X)

Соединение	C=N	N=C-O ⁻	C=N-N-C=O	C=O	C-O	N-N	CH ₃	CH ₂
H_2L^{46}	1580	1510	1460	1750	1320	1040	3035	2997
H_2L^{47}	1595	1510	1460	1735	1385	1060	3025	2985
H_2L^{48}	1585	1500	1460	1745	1390	1050	3032	2990
H_2L^{49}	1580	1505	1465	1740	1385	1055	3030	2980
H_2L^{50}	1585	1500	1445	1735	1370	1040	3027	2985
H_2L^{51}	1590	1505	1440	1730	1370	1045	3025	2980
H_2L^{52}	1570	1503	1445	1720	1315	1070	3036	2965
H_2L^{53}	1580	1500	1450	1728	1330	1075	3040	2980
H_2L^{54}	1580	1510	1453	1726	1336	1080	3035	2986
H_2L^{55}	1584	1512	1455	1730	1340	1080	3045	2985
H_2L^{56}	1587	1515	1460	1730	1340	1080	3040	2990

значения которых равны -3,3(8); -172,7(6); -174,5(5) и 177,3(4), соответственно. Такие же локальные сопряженные системы образуются вокруг плоско-тригональных атомов C(9) и C(13), что обеспечивает копланарное расположение связанных с ними атомов по отдельности в β-кетоэфирной части молекулы (табл. 18). Как видно из рис. 15, молекула лиганда действительно находится в линейной гидразонной (A_E) форме [39,105,106,110].

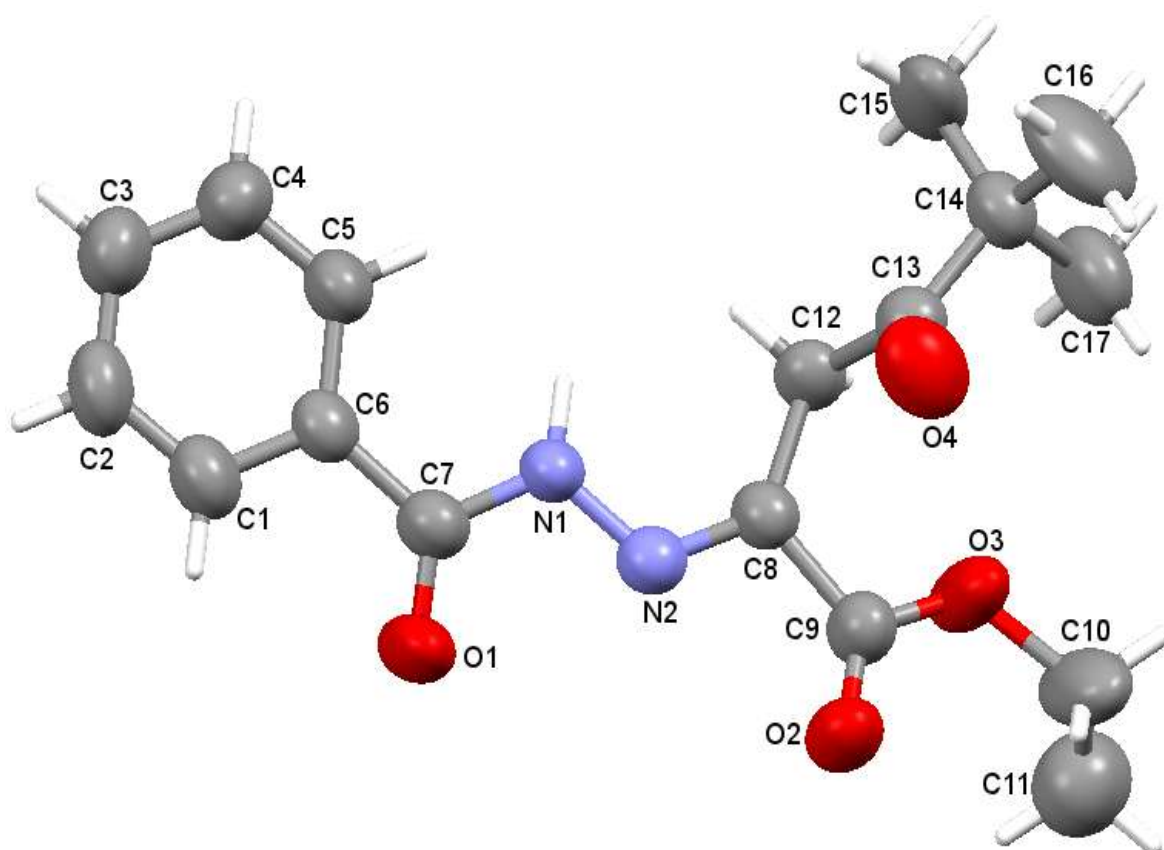


Рис. 15. Кристаллическая структура бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{49}).

Упаковка структурных единиц в кристалле H_2L^{49} показана на рис. 16. Атом водорода связи N–H амидного фрагмента молекулы лиганда принимает участие в образовании межмолекулярной водородной связи N(1)–H(1)⋯O(2) с атомом кислорода и C(12)–H(12A)⋯N(1), которые приводят к образованию centrosymmetric димера: N(1)–H(1) 0,86, H(1)⋯O(2) 2,56, N(1) – O(2)

3,068 Å, угол N(1)H(1)O(2) 118,66°; C(12)–H(12A) 0,97, H(12A)⋯N(1) 2,56, C(12)–N(1) 2,92Å, угол C(12)H(12A)N(1) 102,22°. Молекулы расположены по центрированному мотиву.

Таким образом в результате исследований методами ИК спектроскопии и РСА установлено, что лиганд в твердом состоянии находится в гидразонной (A_E) форме.

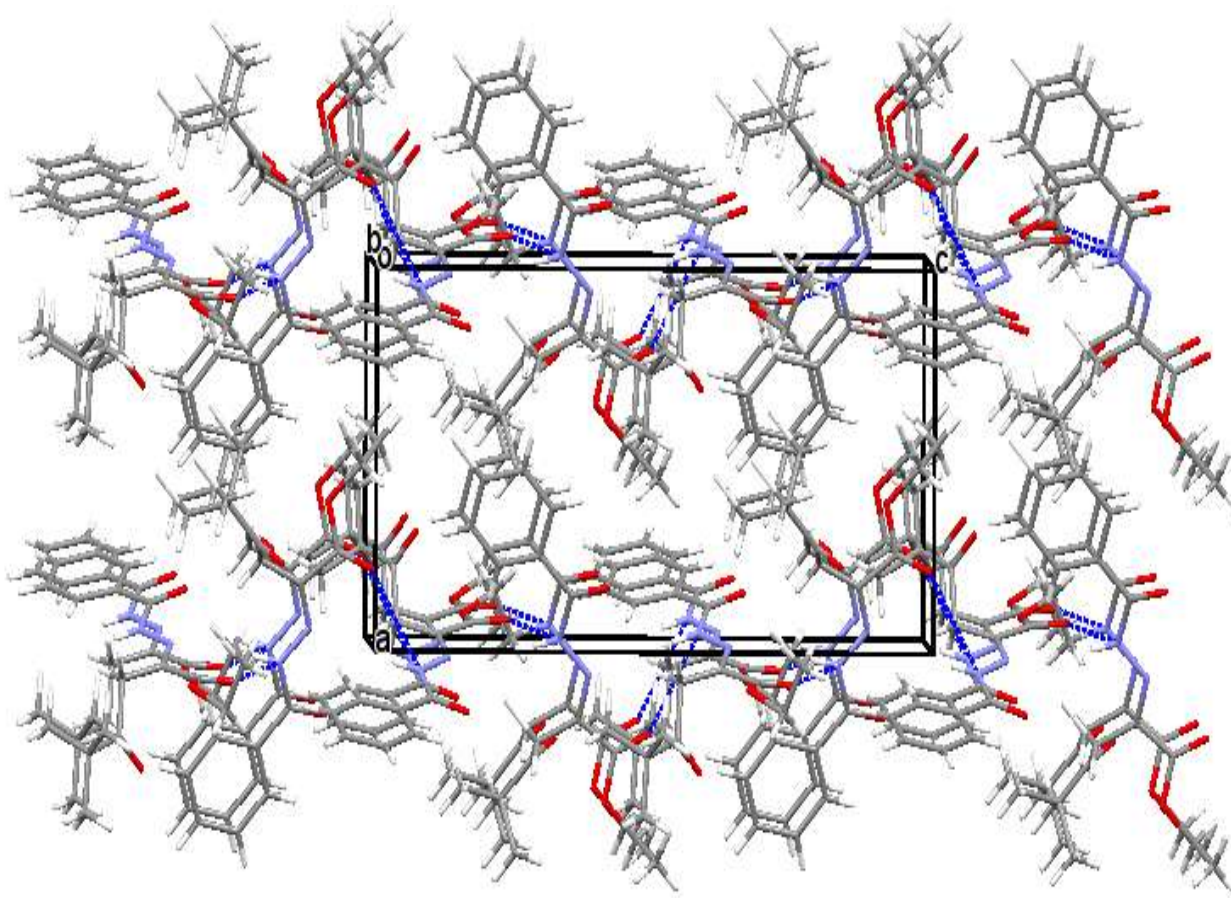


Рис. 16. Кристаллическая упаковка молекул H_2L^{49} (проекция на плоскость ac).

Для однозначного доказательства строения лигандов (H_2L^{46} – H_2L^{56}) в среде растворителей авторы в своих работах проводили исследования методом ПМР спектроскопии. Спектры ПМР этих соединений в растворе

Таблица 17.

Длины связей и валентные углы в структуре бензоилгидразона
этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H₂L⁴⁹)

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O(1) – C(7)	1,224 (6)	O(3) – C(10)	1,545 (9)
O(2) – C(9)	1,203 (7)	O(4) – C(13)	1,207 (6)
N(1) – N(2)	1,364 (5)	N(1) – C(7)	1,364 (6)
N(2) – C(8)	1,290 (6)	C(1) – C(2)	1,400 (9)
C(2) – C(3)	1,361 (10)	C(3) – C(4)	1,379 (9)
C(4) – C(5)	1,371 (8)	C(5) – C(6)	1,394 (8)
C(6) – C(1)	1,380 (7)	C(6) – C(7)	1,484 (7)
C(8) – C(9)	1,503 (7)	C(8) – C(12)	1,499 (7)
C(10) – C(11)	1,423 (11)	C(12) – C(13)	1,502 (7)
C(13) – C(14)	1,525 (7)	C(14) – C(15)	1,514 (9)
C(14) – C(16)	1,511 (8)	C(14) – C(17)	1,522 (9)
N(1) – H(1)	0,8600	C(1) – H(1)	0,9300
C(2) – H(2)	0,9300	C(3) – H(3)	0,9300
C(4) – H(4)	0,9300	C(5) – H(5)	0,9300
C(10) – H(10A)	0,9700	C(10) – H(10B)	0,9700
C(11) – H(11A)	0,9600	C(11) – H(11B)	0,9600
C(11) – H(11C)	0,9600	C(12) – H(12A)	0,9700
C(12) – H(12B)	0,9700	C(15) – H(15A)	0,9600
C(15) – H(15B)	0,9600	C(15) – H(15C)	0,9600
C(16) – H(16A)	0,9600	C(16) – H(16B)	0,9600
C(16) – H(16C)	0,9600	C(17) – H(17A)	0,9600
C(17) – H(17B)	0,9600	C(17) – H(17C)	0,9600
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
1	2	3	4
O(1)C(7)N(1)	121,3(5)	O(4)C(7)C(6)	121,9(5)
N(1)C(7)C(6)	116,8(4)	N(1)N(2)C(8)	118,9(4)
C(7)N(1)N(2)	117,0(4)	O(2)C(9)C(8)	125,3(5)
O(2)C(9)O(3)	124,5(5)	O(3)C(9)C(8)	110,2(5)
O(4)C(13)C(12)	120,2(5)	O(4)C(13)C(14)	120,8(5)
N(2)C(8)C(9)	110,9(4)	N(2)C(8)C(12)	130,3(5)
C(9)O(3)C(10)	116,6(5)	C(11)C(10)O(3)	103,4(8)
C(6)C(1)C(2)	119,5(6)	C(1)C(6)C(7)	117,6(5)
C(6)C(5)C(1)	118,7(5)	C(5)C(6)C(7)	123,8(5)

Таблица 18.

Отклонение атомов от “средней” плоскости в бензоилгидразоне этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{49})

Атомы и их отклонение, Å							
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*	N(1)*
-0,004	-0,001	-0,005	-0,005	-0,0002	-0,004	-0,0092	0,1151
O(1)	C(7)	N(1)	N(2)	C(6)*	C(8)*		
-0,0074	-0,0137	-0,0126	0,0063	0,0548	-0,1037		
C(7)	N(1)	N(2)	C(8)	C(9)	C(12)	C(6)*	C(13)*
-0,0445	0,0516	0,0135	0,0150	-0,0119	-0,0237	0,0588	1,0945
Примечание: * – атомы не вошедшие в расчет данной плоскости							

$CDCl_3$, снятых непосредственно после приготовления в незначительной степени отличаются от спектров своих аналогов (H_2L^{35} - H_2L^{45}). Для убедительности сравните рис 12,13 и рисунки 15,16, а также параметры спектров ПМР соединений (H_2L^{35} - H_2L^{45}) в таблицах 12,14 с параметрами лигандов (H_2L^{46} - H_2L^{56}) в таблице 19 [96,99,106,110].

В спектре ПМР лигандов в растворе $CCl_4+DMCOd_6$, в частности для соединения H_2L^{49} четко фиксированы сигналы АВ-системы с КССВ $J_{AB}=19$ Гц (табл. 19, рис. 17) при δ 2,90: 3,31 м.д. Эти сигналы свидетельствуют о наличии CH_2 -группы в четвертом положении пиразолинового кольца (В), соседствующий с ассиметрическим атомом углерода (C^*) в 5-положении гетероцикла. Синглетный сигнал от 9 протонов $C(CH_3)_3$ -фрагмента резонирует при δ 1,03 м.д., сигнал протона ОН-функции гетероцикла, связанной с 5 атомом углерода зафиксирован при δ 6,00 м.д. Протоны радикала C_2H_5 β -кетозэфирного остатка проявляются в виде триплета и квадруплета при δ 1,26; 3,84 м.д, с соотношением интенсивностей как 3:2. Фенильные протоны

Таблица 19.

Параметры спектров ПМР ацил- и ароилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ($H_2L^{46}-H_2L^{56}$) в растворе в растворе $CDCl_3$, δ , м.д.^{a)}

№ соединения	R^1	Линейная гидразоновая форма (A)				Циклическая 5-гидрокси-2-пиразолиновая форма (B _Z)			
		A_Z							
		$(CH_3)_3C$	CH_2	OC_2H_5	NH	$(CH_3)_3C$	$CH_2^{б)}$	OC_2H_5	ОН
H_2L^{46}	$n-N(CH_3)_2C_6H_4$	1,14	3,79	1,14т; 3,83к	10,88	0,98	2,92; 3,24	1,25т; 3,74к	6,31
H_2L^{47}	$n-CH_3OC_6H_4$	1,15	3,78	1,14т; 3,82к	11,14	1,01	2,82; 3,29	1,24т; 3,77к	5,91
H_2L^{48}	$n-CH_3C_6H_4$	1,14	3,80	1,14т; 3,83к	11,15	1,02	2,88; 3,29	1,25; 3,82к	5,95
H_2L^{49}	C_6H_5	1,14	3,83	1,15т; 3,86к	11,18	1,03	2,90; 3,31	1,26т; 3,84к	6,00
H_2L^{50}	$n-BrC_6H_4$	1,15	3,87	1,16т; 3,87к	11,33	1,04	3,13; 3,35	1,26т; 3,85к	6,02
H_2L^{51}	$n-NO_2C_6H_4$	1,16	3,91	1,18т; 3,91к	11,53	1,03	3,00; 3,32	1,26т; 3,88к	5,91
H_2L^{52}	H	1,19	3,69	1,20т; 4,28к	11,96	1,12	3,02; 3,45	1,32т; 4,12к	5,58
H_2L^{53}	CH_3	1,17	3,67	1,21т; 4,27к	11,89	1,10	3,09; 3,36	1,30т; 4,25к	5,57
H_2L^{54}	C_2H_5	1,18	3,70	1,20т; 4,18к	11,94	1,09	3,04; 3,35	1,30т; 4,24к	5,60
H_2L^{55}	Изо- C_3H_7	1,20	3,74	1,24т; 4,12к	12,04	1,10	3,03; 3,35	1,31т; 4,26к	5,68
H_2L^{56}	Трет.- C_4H_9	1,18	3,80	1,22т; 4,06к	12,56	1,07	2,98; 3,30	1,30т; 4,23к	5,70
Примечание. ^{a)} – Не приведены сигналы протонов бензольного кольца гидразидного остатка и его заместителей. ^{б)} – Система AB, $J_{AB} = 19$ Гц.									

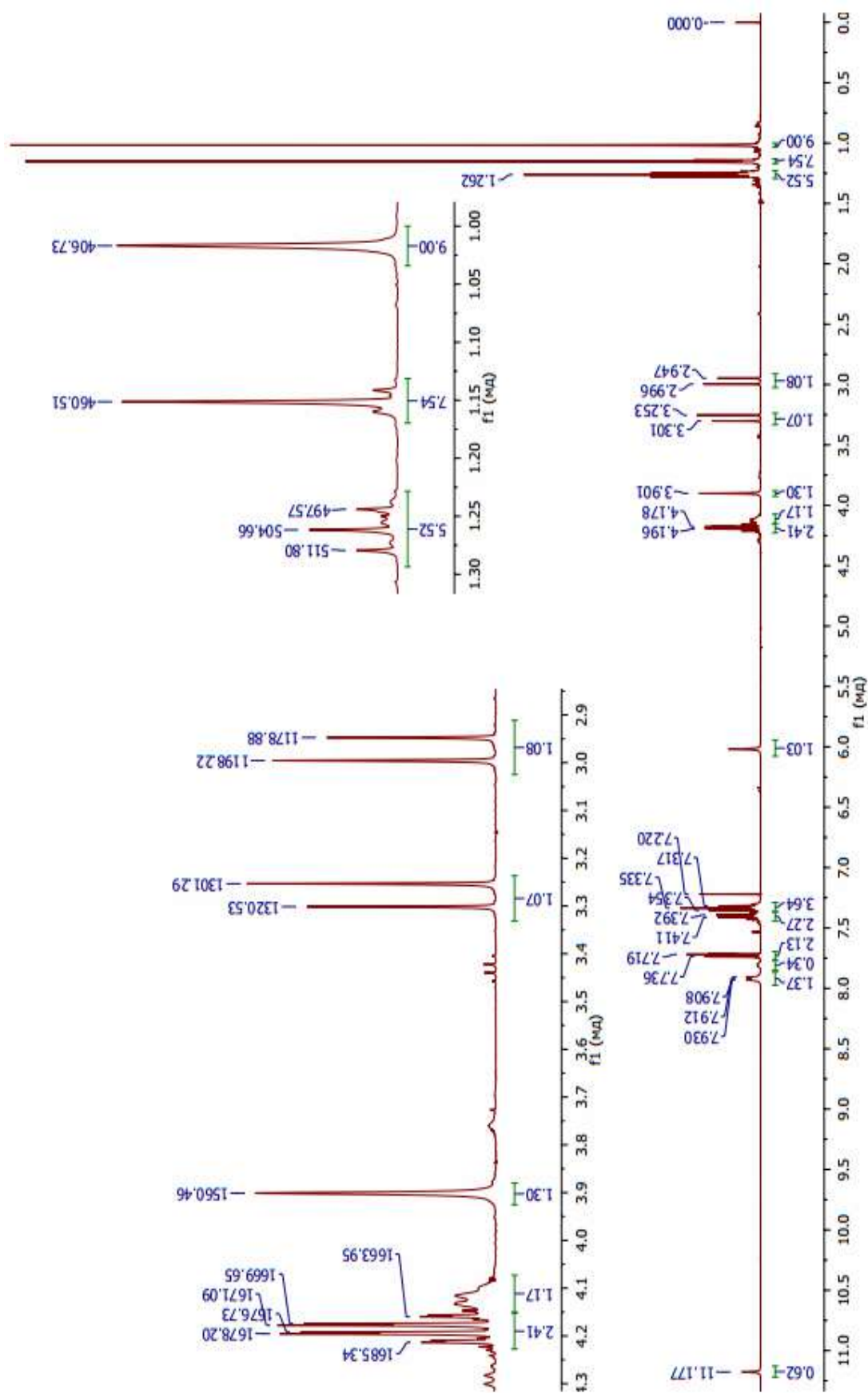


Рис. 17. Спектр ПМР бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{49}) в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMSO-d}_6$.

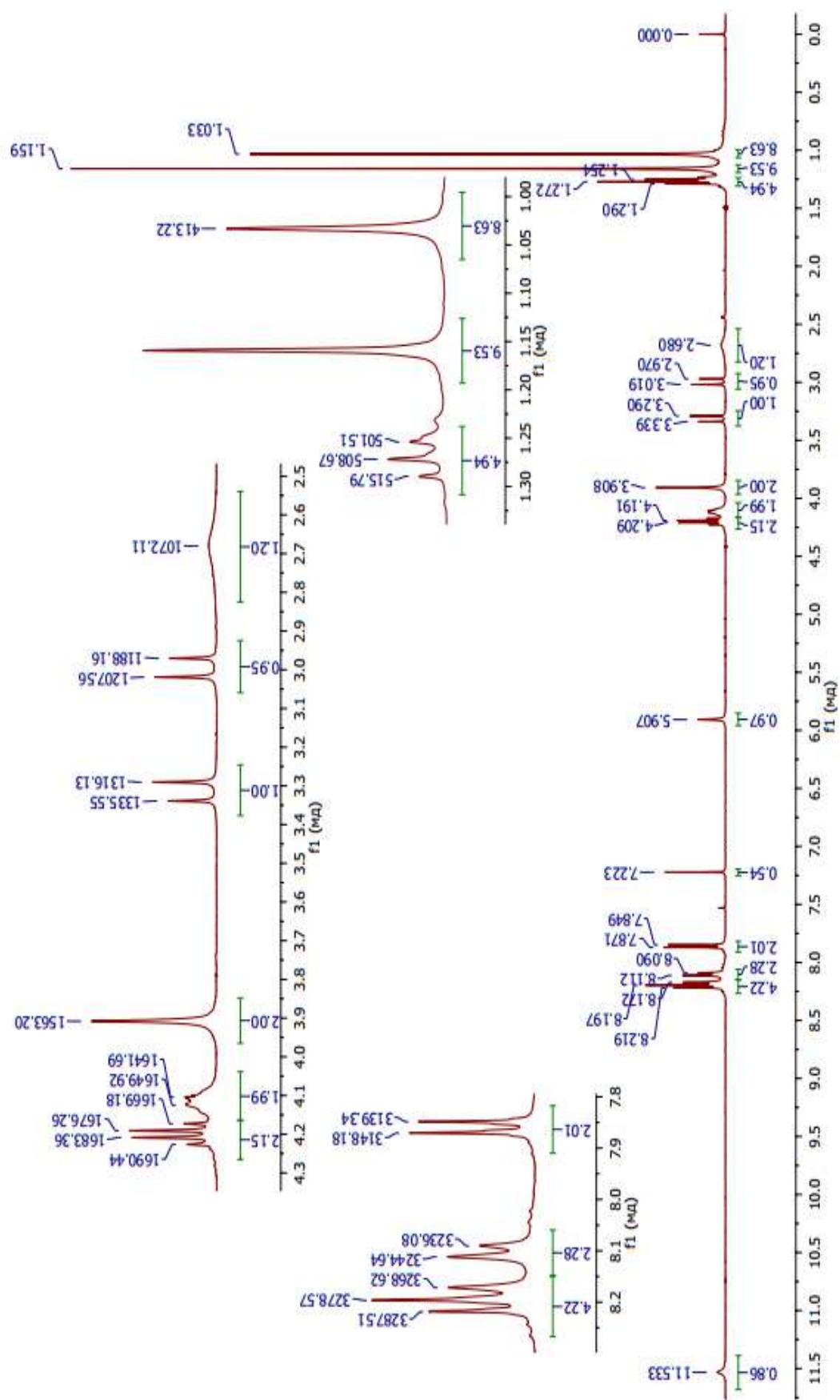


Рис. 18. Спектр ПМР *пара*-нитробензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксгексановой кислоты (H₂L⁵¹) в растворе CCl₄+DMSO-d₆.

ацильной части молекулы обнаружены в виде сложного мультиплета при δ 7,34; 7,40 и 7,91 м.д. При всем этом, наличие сигнала в спектре ПМР лиганда H_2L^{49} от одиночного протона при δ 11,18 м.д. указывает на существование лиганда в гидразонной (A_Z) таутомерной форме. Другие сигналы соответствующих функциональных групп резонируют в относительно близком поле, как и сигналы протонов циклической (В) формы лиганда H_2L^{49} . Например, мультиплетные сигналы протонов фенильного заместителя ацильной части молекулы резонируют при δ 7,39; 7,42 и 7,93 м.д. Пять протонов этильного радикала с присущим им природе резонируют при 1,15; 3,86 м.д., с соотношением интенсивностей как 3:2 в виде триплета и квадруплета. Два протона CH_2 -группы в γ -положении β -дикетонного остатка зафиксированы при δ 3,83 м.д., а протоны *трет*-бутильного радикала в виде синглета – при δ 1,14 м.д. Следует отметить отсутствие сигналов АВ-системы в данном случае. Как видно из параметров таблицы 15, а также рис 17 и 18, в спектрах ПМР лигандов (H_2L^{46} - H_2L^{56}) не фиксированы сигналы одиночных протонов в пределах δ 13–14 м.д., от протона второго атома азота линейной энгидразинного таутомера, что свидетельствует об отсутствии энгидразинного таутомера (Б) с его различными конфигурационными построениями [112,120].

Необходимо отметить, что обсужденный материал показывает в случае производных этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты применение в качестве полярного растворителя, как ДМСО- d_6 не способствует к появлению энгидразинной таутомерной формы (Б) и её конфигурационных изомеров. Равновесие включает геометрические изомеры линейнойгидразонной (А) и циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой (В) форм со своими пространственными изомерами лигандов (H_2L^{46} - H_2L^{56}).

ГЛАВА III. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛ- И АРОИЛГИДРАЗОНОВ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

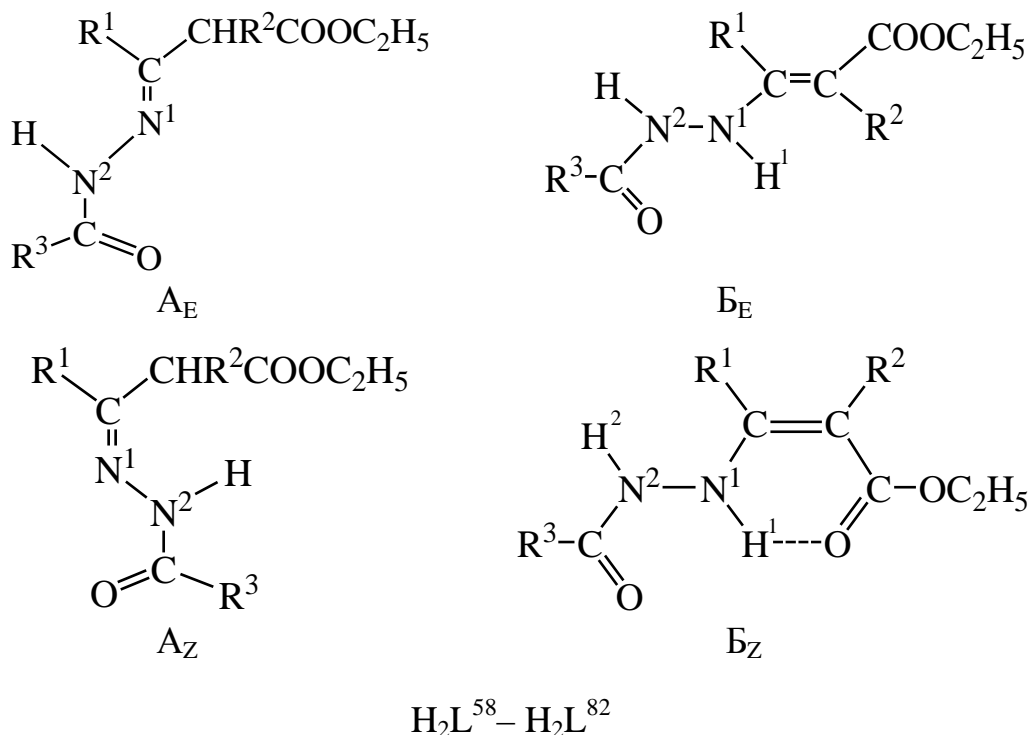
Таутомерия в ряду ацил- и ароилгидразонов ацетоуксусных эфиров

Многочисленные работы по изучению строения продуктов взаимодействия β -дикарбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофильными реагентами показали, что эти соединения обычно находятся в одной из возможных таутомерных форм с многочисленными конфигурационными изомерами, в зависимости от электронных и стерических свойств терминальных заместителей [33-37,55,93-102].

Взаимодействие β -кетозэфиров с монозамещенными гидразинами приводит, как правило, к образованию пиразолонов. Исключение составляет реакция конденсации с ацилгидразинами [30,34,35,103-107]. Введение ацильной группировки резко уменьшает нуклеофильность второго атома азота и предотвращает циклизацию первоначально образующихся ацилгидразонов, связанную с атакой по сложноэфирному карбонилу. В ацилгидразонах β -кетозэфиров в β -положении связи $C=N$ находится электроноакцепторный сложноэфирный заместитель, соответственно, в потенциально возможной энгидразинной форме возникает направленная система p - π - π -сопряжения, включающая неподеленную пару электронов атома N^1 , связи $C=C$ и $C=O$. Благодаря этому энгидразинная форма стабилизируется, повышается её шансы конкурировать с гидразонной формой и открывается возможность реализации гидразон-енгидразинного равновесия для N-монозамещенных гидразонов. Ранее изученные нами, ароилгидразоны метиловых эфиров ацетоуксусной и 5,5-диметил-2,4-диоксокарбоновых кислот является примером указанного равновесия [35,73,98-105].

3.1. Таутомерия в ряду ацилгидразонов производных ацетоуксусного эфира

В настоящем разделе исследуется строение ацилгидразонов ряда производных кетозэфиров, в частности ацил- и ароилгидразоны ацетоуксусного эфира (АУЭ) соединения ($H_2L^{58}-H_2L^{82}$) строения (XI), с целью проследить влияние структурных вариаций в β -дикарбонильной и гидразинной компонентах на положение гидразон-енгидразинного равновесия [25,30]:



$H_2L^{58}-H_2L^{82}$

XI

$R^1=CH_3$, $R^2=H$, $R^3=C_6H_4X-n$, $X=CH_3O$ (H_2L^{58}), H (H_2L^{59}), NO_2 (H_2L^{60}), CH_3 (H_2L^{61}), C_2H_5 (H_2L^{62}), *изо*- C_3H_7 (H_2L^{63}); $R^1=CH_3$, $R^2=C_3H_7$, $R^3=C_6H_4X-n$, $X=CH_3O$ (H_2L^{64}), H (H_2L^{65}), NO_2 (H_2L^{66}); $R^3=$ *изо*- C_3H_7 (H_2L^{67}); $R^1=C_2H_5OOC$, $R^2=H$, $R^3=C_6H_5$ (H_2L^{68}); $R^1R^2=(CH_2)_3$, $R^3=C_6H_4X-n$, $X=CH_3O$ (H_2L^{69}), H (H_2L^{70}), NO_2 (H_2L^{71}); $R^1R^2=(CH_2)_3$, $R^3=H$ (H_2L^{72}), CH_3 (H_2L^{73}), C_2H_5 (H_2L^{74}), *изо*- C_3H_7 (H_2L^{75}); $R^1R^2=(CH_2)_4$, $R^3=C_6H_4X-n$, $X=CH_3O$ (H_2L^{76}), H (H_2L^{77}), NO_2 (H_2L^{78}); $R^1R^2=(CH_2)_5$, $R^3=C_6H_4X-n$, $X=CH_3O$ (H_2L^{79}), H (H_2L^{80}), NO_2 (H_2L^{81}); $R^1=$ *цикло*- C_5H_9 , $R^2=H$, $R^3=C_6H_4OCH_3-n$ (H_2L^{82}).

Схема 14

Строение ацил- и ароилгидразонов β -кетозэфиров ($H_2L^{58}-H_2L^{82}$) определялось совместным использованием ИК- и ПМР спектроскопии. В качестве примера остановимся на результатах спектроскопии, относящихся к продукту конденсации АУЭ с *пара*-метоксибензоилгидразином (H_2L^{58}). В ИК спектре H_2L^{58} , снятом в прессованных таблетках с KBr, в области валентных колебаний двойных и одинарных связей наблюдаются интенсивные полосы поглощения около 3200–3290, 1738–1750, 1660–1680, 1620–1630, 1535–1560 и 1260–1290 cm^{-1} . Полоса поглощения при 1745 cm^{-1} , свидетельствует о наличии несопряженной сложноэфирной группировки и указывает на гидразонную структуру А соединения (H_2L^{58}) в твердом виде (рис. 19).

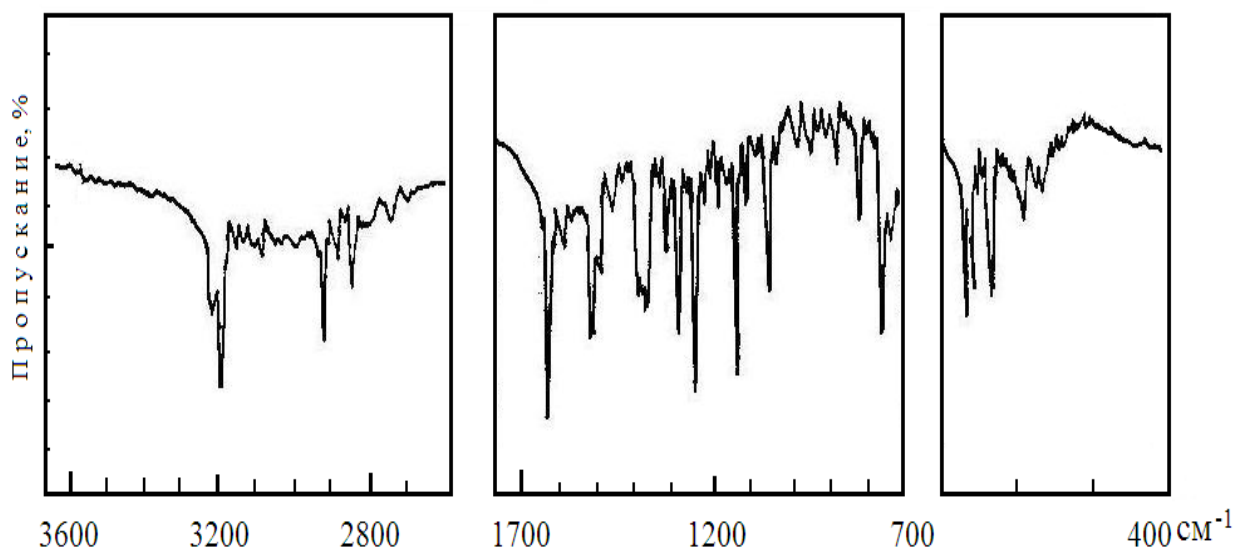


Рис. 19. ИК спектр *пара*-метоксибензоилгидразона ацетоуксусного эфира (H_2L^{58}) в прессованной таблетке KBr.

Полосы поглощения при 3290, 3250, 3210, 3150 cm^{-1} относятся валентным колебаниям связи N–H гидразидного остатка молекулы. Другая интенсивная полоса в области 1660 cm^{-1} может быть отнесена валентным колебаниям $\nu_{(C=O)}$ той же части молекулы H_2L^{58} , а полоса поглощения при 1625 cm^{-1} относится к валентным колебаниям азометиновой C=N-связи [24-49,59,89,97-103]. Остальные полосы поглощения принадлежат колебаниям

полуторных связей ароматического кольца и деформационным колебаниям $\delta_{(N-H)}$. В спектре ИК раствора соединения H_2L^{58} в $CDCl_3$ наиболее интенсивной остается полоса при 1745 см^{-1} . Очевидно, если и устанавливается таутомерное равновесие, то гидразонная форма (А) остается преобладающей. Однако, спектроскопия ИК со своими результатами не позволяет однозначно судить о конфигурации ацилгидразонов ацетоуксусного эфира [25,30,36,37,43,44,73,88,101-107].

Спектроскопия ПМР подтверждает и дополняет этот вывод. В спектре ПМР раствора соединений (H_2L^{58} – H_2L^{65}) в растворе CCl_4 и $CDCl_3$, снятом непосредственно после приготовления, наблюдается только один набор синглетных сигналов, соответствующий гидразонной структуре (табл. 20). Так, например в ПМР спектре соединения H_2L^{62} синглетные сигналы при δ 2,00, 3,42 и 9,23 м.д. относятся к протонам концевой метильной и α -метиленовой группам гидразонной формы A_E (помимо сигналов протонов C_2H_5 -группы сложноэфирного заместителя, протонов ароматического кольца и метоксильной CH_3O -группы). Положение сигналов и их интенсивность согласуется с первоначальным гидразонным строением соединения H_2L^{58} . Со временем в спектре раствора появляются два набора сигналов. Один из них принадлежит второй конфигурационно возможной гидразонной форме; протонами концевой метильной и α -метиленовой групп этой формы обусловлены сигналы при δ 2,09 и 3,51 м.д. Учитывая, что N-ацильная группировка оказывает дезэкранирующее влияние на *цис*-расположенную относительно связи $C=N$ -группы, первоначальный выбор следует отнести к A_E -, а второй набор – к A_Z -изомеру. Третий набор сигналов, характеризующийся синглетами при δ 2,08 (концевая CH_3 -группа) и 4,56 м.д. (винильный протон при связи $C=C$), принадлежит энгидразинному таутомеру, скорее всего с B_Z -конфигурацией, в котором возможно образование прочной

хелатной BMBC [34,41,55,73,88].

Таким образом, при переходе образца в растворе CDCl_3 устанавливается таутомерное равновесие, включающее A_E - и A_Z -изомеры гидразонной формы и Z -енгидразинный B_Z -формы. В растворе пиридина- d_5 и ДМСО- d_6 равновесие усложняется, к указанным выше формам присоединяется B_Z -енгидразинная форма. В табл. 20 приведены данные ПМР спектроскопии для растворов соединений (H_2L^{58} – H_2L^{63}) в $\text{Py}-d_5$ подтверждающее сказанное.

Таблица 20.

Параметры химических сдвигов спектров ПМР 10 % растворов ацилгидразонов АУЭ (H_2L^{58} – H_2L^{63}) строения (XI) в пиридине-5, δ , м.д.^a

Соединение	Гидразонная форма				Енгидразинная форма			
	A_E		A_Z		B_E		B_Z	
	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2	CH_3	$\text{C}=\text{CH}$	CH_3	$\text{C}=\text{CH}$
H_2L^{58}	1,47	2,87	1,49	2,84	1,78	4,93	1,33	4,20
H_2L^{59}	1,47	2,87	1,49	2,85	1,78	4,93	1,34	4,21
H_2L^{60}	1,49	2,89	1,51	2,87	1,80	4,95	1,36	4,23
H_2L^{61}	1,47	2,85	1,47	2,83	1,76	4,93	1,34	4,21
H_2L^{62}	1,48	2,84	1,49	2,82	1,77	4,92	1,35	4,22
H_2L^{63}	1,47	2,87	1,47	2,83	1,76	4,94	1,35	4,21
Примечание. ^{a)} – Не приведены сигналы протонов метильной и метиленовой групп сложноэфирного фрагмента, протонов заместителей N-ацильной части, протонов связей N–H различных таутомерных форм.								

Аналогичное спектральное изучение других ацилгидразонов АУЭ (H_2L^{59} – H_2L^{63}) показывает, что они в кристаллическом состоянии также имеют E-гидразонное строение, в растворах существуют как смеси гидразонной и енгидразинной форм [110-113].

Таутомерное равновесие соединений ($H_2L^{58}-H_2L^{63}$) в растворе $CDCl_3$ смещено в сторону гидразонного таутомера (А), для которого преобладает A_E -изомер (табл. 21). Переход от $CDCl_3$ в качестве растворителя к $Py-d_5$ и далее к $DMCO-d_6$ приводит к смещению равновесия в сторону энгидразинной формы. Следует указать, что в ряду N,N -дизамещенных гидразонов β -кетоэфиров также существующих как таутомерные смеси, подобная смена растворителя хотя и в небольшой степени, но благоприятствует гидразонному таутомеру [84-89]. Своеобразное отношение ароилгидразонов ($H_2L^{58}-H_2L^{62}$) к переходу от $CDCl_3$ к $Py-d_5$ и $DMCO-d_6$ означает, что энгидразинная форма стабилизируется. Это связано с образованием межмолекулярных водородных связей с участием молекулы основного растворителя и NH функции (форма B_Z) или двух NH -функций (форма B_E), более выражена, чем стабилизация гидразонной формы (А), где также имеется поляризованная связь NH . Необходимо отметить следующее обстоятельство. В $DMCO-d_6$ внутри энгидразинной формы преобладающим становится E -изомер (B_E). Следовательно, энергетический выигрыш, связанный с образованием водородных связей двух NH -функций в форме B_E , успешно противостоит $BMBC$ с участием N^1H и $MMBC$ между N^2H и молекулами основного растворителя в Z -энгидразинной форме B_Z . Дополнительным обстоятельством, благоприятствующий изомеру B_E , в растворителе типа $DMCO-d_6$, является то, что он более полярен, чем B_Z -изомер. Соответственно неспецифическая сольватация формы B_E должна быть более выражена, чем сольватация формы B_Z . Подчеркнем, что для азотистых производных β -кетоэфиров, существующих как таутомерные смеси или находящиеся полностью в енаминной форме, Z -енаминная форма с хелатной водородной связью является единственной или сильно преобладающей внутри енаминного таутомера во всех растворителях, в том числе и в $DMCO-d_6$ (табл. 20,21) [35-38,43,44,59,72-81].

Для бензоилгидразона и *пара*-замещенных ароилгидразонов ацетоуксусного эфира (H_2L^{58} - H_2L^{60}) при введении акцепторного заместителя в ароматическое ядро ароильной части (табл. 21).

Таблица 21.

Таутомерный состав ацилгидразонов АУЭ (H_2L^{58} - H_2L^{63}) строения XI.

Соеди- нение	Гидразонная форма, %		Енгидразинная форма, %	
	A _E	A _Z	B _E	B _Z
CDCl ₃				
H ₂ L ⁵⁸	60	33	—	7
H ₂ L ⁵⁹	62	33	—	5
H ₂ L ⁶⁰	98 ^{a)}		—	2
H ₂ L ⁶¹	75	25	—	6
H ₂ L ⁶²	82	18	—	6
H ₂ L ⁶³	71	29	—	6
Пиридин-d ₅ ^{б)}				
H ₂ L ⁵⁸	66		6	28
H ₂ L ⁵⁹	70		6	24
H ₂ L ⁶⁰	74		5	21
H ₂ L ⁶¹	95		5 ^{в)}	
H ₂ L ⁶²	84		11	5
H ₂ L ⁶³	80		13	7
ДМСО-d ₆ ^{б)}				
H ₂ L ⁵⁸	48		29	13
H ₂ L ⁵⁹	53		30	17
H ₂ L ⁶⁰	64		21	15
H ₂ L ⁶¹	80		13	7
H ₂ L ⁶²	67		20	13
H ₂ L ⁶³	64		22	14
Примечание: ^{a)} – Определить конфигурационный состав гидразонной формы не удастся из-за неполного разрешения сигналов. ^{б)} – Содержание енгидразинной формы не превышает 2 %. ^{в)} – Определить содержание Е-енгидразинной формы не удастся из-за малого содержания.				

Таутомерное равновесие несколько смещается в сторону гидразонной формы. Аналогичное явление наблюдалось для ароилгидразонов метилового

эфира ацетоуксусной кислоты [30-32,39-40,47-49,108,109]. Ацилгидразонная форма обладает системой π - p - π -сопряжения включающей C=N-связь, неподеленную электронную пару атома N² и связь C=O [22-27,34-37,41]. Введение акцепторного заместителя в фенильное ядро увеличивает акцепторную способность N-ароильной группы как целого и соответственно усиливает π - p - π -сопряжение, стабилизируя гидразонную форму (табл. 21) [116,121].

С этой трактовкой положения равновесий согласуется смещение этого процесса в сторону энгидразинной формы Б в ряду продуктов конденсации АУЭ с гидразидами алифатических кислот (H₂L⁶¹-H₂L⁶³): увеличение объема заместителя в ацилгидразонной части молекулы препятствует достижению планарной конформации гидразонного фрагмента, необходимого для оптимальной реализации π - p - π -сопряжения, и, следовательно, дестабилизирует гидразонную форму [109-111,116].

Ацилгидразоны α -пропилацетоуксусного эфира (H₂L⁶⁴-H₂L⁶⁷), судя по данным ИК- и ПМР спектроскопии, как в твердом состоянии, так и в растворах существуют в гидразонной форме, представленной, одной, вероятно стерически более выгодной конфигурацией А_Е (табл. 22). Здесь главным фактором, полностью определяющим ситуацию, является наличие α -заместителя, который дестабилизирует энгидразинную форму вследствие стерических взаимодействий с объемным заместителем на протитоположном конце связи C=C. Как показывают экспериментальные работы, достаточно ввести в α -положение алкильную группу нормального строения и равновесие будет полностью сдвинуто в сторону гидразонной формы.

Полного преобладания гидразонной формы в ряду ацилгидразонов β -кетозэфиров можно добиться заменой концевой метильной группы на сложноэфирную. Соединение (H₂L⁶⁸) в твердом состоянии и в растворах имеет гидразонную структуру. Так, в спектре ПМР раствора этого соединения в

CDCl_3 помимо сигналов протонов этильных групп сложноэфирных заместителей и протонов ароматического кольца наблюдается только два синглетных сигнала: при δ 3,94 (δ -метиленовая группа) и 13,34 м.д. (протон группы NH). Весьма низкопольное положение последнего сигнала указывает на конфигурацию A_E , где можно образование хелатной водородной связи между группой NH и карбонильной группой сложноэфирного заместителя. В пиридине- d_5 и ДМСО- d_6 положение не меняется, в спектре ПМР растворов в этих растворителях имеются сигналы только гидразонной формы.

Таблица 22.

Спектры ПМР ацилгидразонов α -пропилацетоуксусного эфира (H_2L^{64} - H_2L^{67}), в 10 % растворе пиридина- d_5 при комнатной температуре, δ м.д., (J, Гц)^a

Соединение	CH_3	$\alpha\text{-CH}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	NH
H_2L^{64}	1,48	3,40 т (6,0)	1,56 м	1,02 м	0,58 т (6,0)	10,19
H_2L^{65}	1,48	3,42 т (6,0)	1,60 м	1,02 м	0,58 т (6,0)	10,23
H_2L^{66}	1,49	3,46 т (6,0)	1,60 м	1,02 м	0,59 т (6,0)	10,31
H_2L^{67}	1,45	3,38 т (6,0)	1,54 м	1,02 м	0,56 т (6,0)	10,18
Примечание. ^a – Для упрощения таблицы не приведены сигналы протонов группы COOR^2 и заместителя N-ацильной части.						

Замыкание α - и β -заместителей β -дикарбонильных компонент в общую систему [ацилгидразоны циклических β -кетозэфиров (H_2L^{69} - H_2L^{81})] приводит к существенным изменениям в таутомерном поведении. Ацилгидразоны пяти- и шестичленного β -кетозэфиров (H_2L^{69} - H_2L^{78}) в твердом состоянии имеют энгидразинное строение с конфигурацией B_Z . Свидетельством этому является отсутствие поглощения выше 1700 см^{-1} , в области валентных колебаний двойных связей, в ИК спектре этих соединений, снятых в таблет-

ках КВг. Напротив, ароилгидразоны семичленного β -кетоефира ($H_2L^{79}-H_2L^{81}$) в твердом состоянии имеют гидразонное строение (А), в спектрах ИК имеется интенсивная полоса поглощения в области 1735–1740 cm^{-1} , указывающая на присутствие в молекуле несопряженного сложноэфирного заместителя.

По данным спектроскопии ПМР в растворах всех этих соединений (XI) устанавливается равновесие, включающее гидразонную и Z-енгидразинную формы (в табл. 22 приведены данные для растворов в $Py-d_5$). Таутомерный состав был определен по отношению интенсивностей сигналов α -протона при δ 3,50–3,60 и метиленовых протонов сложноэфирного фрагмента молекулы при δ 3,90–4,00 м.д. Учитывая, что интегрируемые сигналы являются мультиплетными и что равновесие часто сдвинуто в сторону одной из форм, оценку положения таутомерного равновесия следует признать полуколичественной. Прежде всего, положение таутомерного равновесия определяется размерами цикла. Так, содержание гидразонной формы в растворах $Py-d_5$ для ароилгидразонов пятичленного β -кетоефира ($H_2L^{69}-H_2L^{71}$) – 5-10 %, для производных шестичленного β -кетоефира ($H_2L^{76}-H_2L^{78}$) – 10-15 %. В продуктах конденсации семичленного β -кетоефира с ароилгидразонами ($H_2L^{79}-H_2L^{81}$) этот таутомер становится уже преобладающим, его доля составляет 55-70 %. При переходе от ацилгидразонов открытого строения ($H_2L^{58}-H_2L^{60}$, $H_2L^{64}-H_2L^{67}$) к производным циклических β -кетоефиров ($H_2L^{69}-H_2L^{71}$, $H_2L^{76}-H_2L^{81}$) приводит к возрастанию содержания энгидразинной формы (Б) в таутомерной смеси (табл. 23). Введение циклического фрагмента увеличивает жесткость системы и соответственно приводит к стерическому напряжению в обоих конкурирующих таутомерах. Амидный остаток вступает в пространственные взаимодействия с элементами карбоцикла в гидразонной форме А относительно связи $C=N$, в

енгидразинной форме (Б) – относительно связи $C_{sp^2}-N$. Чем больше размер цикла, тем выше его конформационная подвижность и, следовательно, тем легче гидразонному таутомеру (А) снизить стерические взаимодействия относительно $C=N$ -связи, сохранить тем самым копланарность гидразонного фрагмента и обеспечить максимальное π - p - π -сопряжение [120,121,125].

Таблица 23.

Спекты ПМР ароилгидразонов циклических β -кетозэфиров ($H_2L^{69}-H_2L^{81}$), в 10 % растворе пиридина- d_5 при комнатной температуре, δ , м.д.^{a)}

Соединение	Гидразонная форма A_E			Енгидразинная форма B_Z		
	αCH ^{б)}	C^3H_2 ^{в)}	NH	C^3H_2 ^{в)}	N^1H	N^2H
H_2L^{69}	3,51	2,30–2,60	10,21	2,30–2,60	11,18	9,41
H_2L^{70}	3,54	2,32–2,62	10,24	2,32–2,62	11,21	9,77
H_2L^{71}	3,56	2,40–2,60	10,35	2,40–2,60	11,28	10,06
H_2L^{72}	3,41	2,25–2,60	9,79	2,25–2,60	10,92	9,25
H_2L^{73}	3,43	2,25–2,60	9,83	2,25–2,60	10,94	9,30
H_2L^{74}	3,47	2,25–2,60	9,85	2,25–2,60	10,90	9,35
H_2L^{75}	3,47	2,25–2,60	9,90	2,25–2,60	10,93	9,41
H_2L^{76}	3,55	2,40–2,60	10,22	2,40–2,60	10,93	9,36
H_2L^{77}	3,55	2,40–2,60	10,25	2,40–2,60	10,95	9,57
H_2L^{78}	3,57	2,40–2,60	10,30	2,40–2,60	10,95	9,83
H_2L^{79}	3,67	2,45–2,75	10,21	2,45–2,75	10,56	9,30
H_2L^{80}	3,68	2,45–2,80	10,26	2,45–2,80	10,57	9,53
H_2L^{81}	3,69	2,45–2,80	10,33	2,45–2,80	10,60	9,80

Конформационный переход пяти- и шестичленных циклов не слишком много отличается друг от друга, хотя семичленный цикл обладает более высокой подвижностью (табл. 23). Этим и объясняется вышеотмеченный

близкий таутомерный состав для ароилгидразонов пяти- и шестичленных β-кетозэфиров ($H_2L^{69}-H_2L^{71}$, $H_2L^{76}-H_2L^{81}$) и значительное увеличение гидразонной формы А при переходе к производным семичленного β-кетозэфира ($H_2L^{79}-H_2L^{81}$). Внутри каждой тройки ароилгидразонов циклических β-кетозэфиров ($H_2L^{69}-H_2L^{71}$), ($H_2L^{76}-H_2L^{78}$) и ($H_2L^{79}-H_2L^{81}$) замена донорного заместителя на акцепторный в ароматическом ядре N-ацильной части приводит к незначительному, но все же заметному увеличению содержания гидразонной формы. Доля этого таутомера также возрастает при использовании $CDCl_3$ в качестве растворителя. Так, в случае бензоилгидразона пятичленного β-кетозэфира (H_2L^{13}) содержание формы А в $CDCl_3$ составляет 30 % вместо 5 % в $Py-d_5$ и не более 2–3 % в $DMCO-d_6$.

Зависимость положения таутомерного равновесия в ацилгидразонах циклических β-кетозэфиров от объема заместителя в гидразонной части была рассмотрена на примере производных пятичленного β-кетозэфира [соединения ($H_2L^{72}-H_2L^{75}$), табл.23]. Подобно тому как это имело место, для ацилгидразонов АУЭ ($H_2L^{61}-H_2L^{63}$), увеличение объема указанного заместителя сопровождается падением содержания гидразонной формы; для раствора продукта конденсации с формилгидразином (H_2L^{72}) в $Py-d_5$ доля формы А составляет 70 %, для продукта конденсации с гидразидом изомасляной кислоты (H_2L^{75}) – 30 %. Следует указать, что гидразонная форма соединений ($H_2L^{72}-H_2L^{75}$) представлена двумя конфигурационными изомерами, в случае же ароилгидразонов циклических β-кетозэфиров гидразонная форма конфигурационно гомогенна. Преобладающий изомер в спектрах ПМР ацилгидразонов ($H_2L^{72}-H_2L^{75}$) характеризуется сигналом протона в области δ 3,40–3,45 м.д., минорному изомеру принадлежит сигнал при δ 3,75–3,80 м.д. Судя по положению сигналов, доминирующий изомер имеет, как и следовало ожидать, Е-конфигурацию, соотношение $[A_E]:[A_Z]$ составляет прибли-

тельно ~10:1.

Таким образом, гидразон-енгидразинное равновесие соединений ($\text{H}_2\text{L}^{58}-\text{H}_2\text{L}^{81}$) является частным случаем имин-енаминного равновесия продуктов конденсации β -кетозэфиров с азотсодержащими реагентами вида RNH_2 . Проведенное исследование и полученные ранее результаты показывают, что если варьировать структуру аминной компоненты, то шансы появления иминного таутомера возрастает в ряду R:

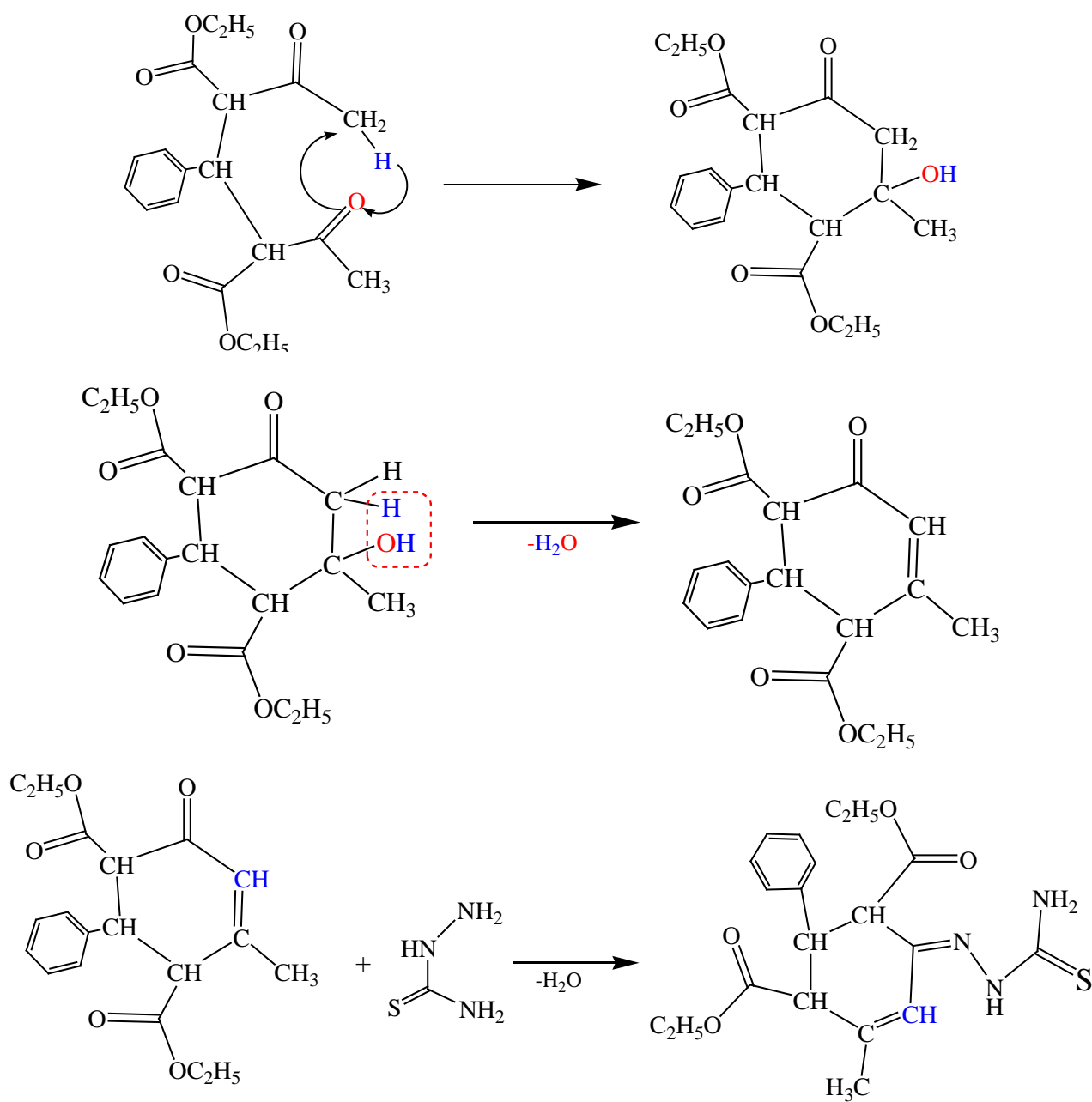
где $\text{R} = \text{H} < \text{COR} < \text{Alk} < \text{Ar} < \text{NR}_2 < \text{NHCOR} < \text{OR}$.

Следует отметить, что продукты конденсации с аммиаком имеют енаминное строение, а продукты конденсации с гидроксиламином или О-замещенными гидроксиламинами, как и следовало ожидать, имеет иминное строение вне зависимости от структуры β -дикарбонильной части и природы применяемого растворителя.

3.2. Кристаллическая структура тиосемикарбазона (6Z)- диэтил-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогек-4-ен-1,3-дикарбоксилата

Взаимодействием спиртовых растворов АУЭ и бензойного альдегида в соотношении 2:1 получен диэтиловый эфир 2,4-диацетил-3-фенилглутаровой кислоты. При последующей конденсации димера АУЭ с тиосемикарбазидом в среде этанола синтезирован тиосемикарбазон диэтилового эфира 2,4-диацетил-3-фенилглутаровой кислоты [(6Z)-диэтил-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогек-4-ен-1,3-дикарбоксилата] [89,110]. По мнению авторов, при конденсации тиосемикарбазид с димером АУЭ сначала протекает внутримолекулярная реакция альдольно-кетоновой конденсации, а затем тиосемикарбазид в качестве нуклеофила реагирует с оставшейся карбонильной группой циклогексенового фрагмента сложной молекулы [36,37,120,121]. Для определения структуры полученного соединения H_2L^{82} в твердом состоянии проведен РСА

выращенных монокристаллов $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ размерами 0,6x0,4x0,4 мм.



XII
Схема 15

В молекуле монокристалла H_2L^{82} центральное циклогексеновое кольцо имеет конформацию “кресла”. Все заместители при нем, находятся в экваториальном положении под определенным углом относительно усредненной плоскости циклогексена. Один из ацетильных заместителей развернут отно-

сительно циклогексенового фрагмента приблизительно на $84,37^{\circ}$, а другой – на $47,01^{\circ}$. Бензольное кольцо остатка бензальдегидной мостиковой группы с циклогексеном имеет пространственный угол $74,25^{\circ}$ (рис. 20).

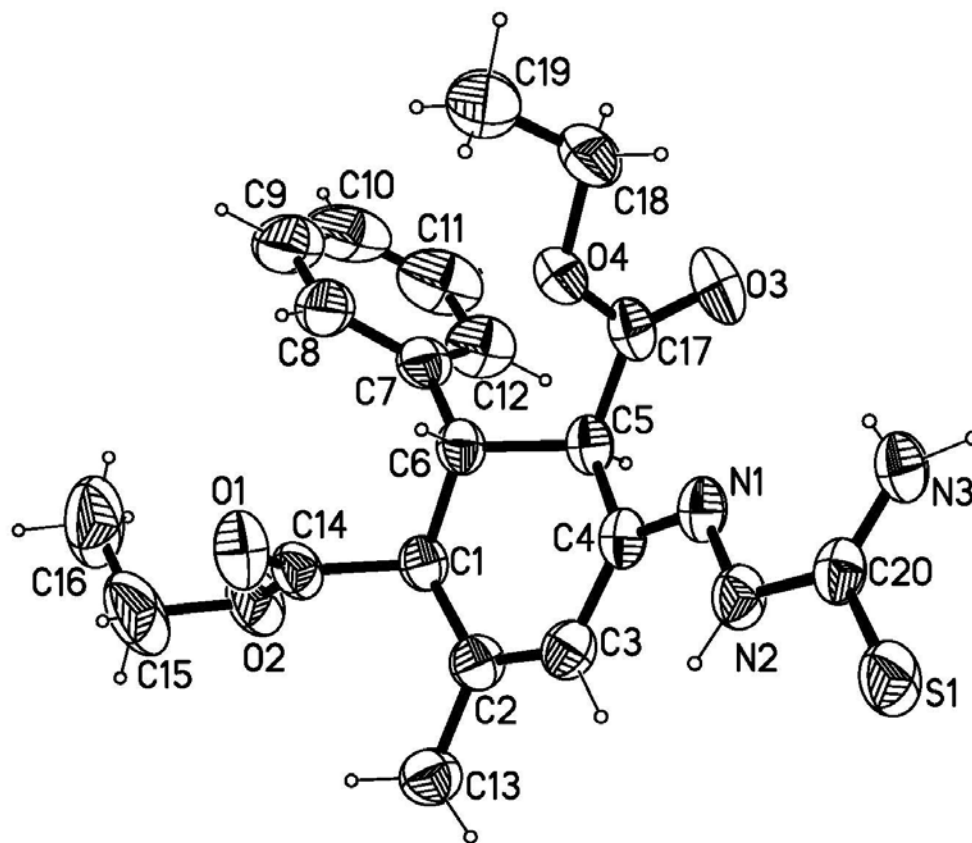


Рис. 20. Кристаллическая структура $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ молекулы H_2L^{82} (LII).

Длина связей между атомами углерода циклогексена за исключением связи C(2)–C(3) ($1,330(5)$ Å) является одинарными и соответствуют величинам обычных C–C связей. Ароматическое кольцо бензальдегидного остатка характеризуется нормальными величинами “полуторных” связей и валентными углами. Вследствии влияния единой π -орбитали бензольного кольца одинарная связь C(6)–C(7) несколько укорочена [$1,514(5)$ Å] по сравнению с одинарными связями sp^3 -гибридизированных атомов углерода. Межатомные расстояния в двух ацетильных группах и одного тиосемикарбазидного остатка соответствуют обычным связям этим функциональных групп, ранее определенных в работах [37,110,120-123].

Упаковка структурных единиц в кристалле $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ показана на рис. 21. Атомы водорода второго азота гидразинного остатка N(2)H и аминогруппы принимает участие в образовании межмолекулярных водородных связей с атомом серы и атомом карбонильного кислорода сложноэфирного фрагмента соседней молекулы $N(2)-H(1)\cdots S(1)$ (1-x, -y, 2-z) и $N(2)-H(1)\cdots(3)$ (1-x, 0,5+y, 1,5-z), приводящих к образованию centrosymmetric димера: $N(2)-H(1)$ 0,88(4), $H(1)\cdots S(1)$ 2,69(4), $N(2)-S(1)$ 3,562(3) Å, угол $N(2)H(1)S(1)$ 179(4)°; $N(2)-H(3)$ 0,90(3), $H(1)\cdots O(3)$ 2,04(3), $N(3)-O(3)$ 2,938(4) Å, угол $N(3)H(1)O(3)$ 174(3)°. Молекулы расположены по центрированному мотиву таким образом, что они образуют друг с другом псевдостопки вдоль оси а.

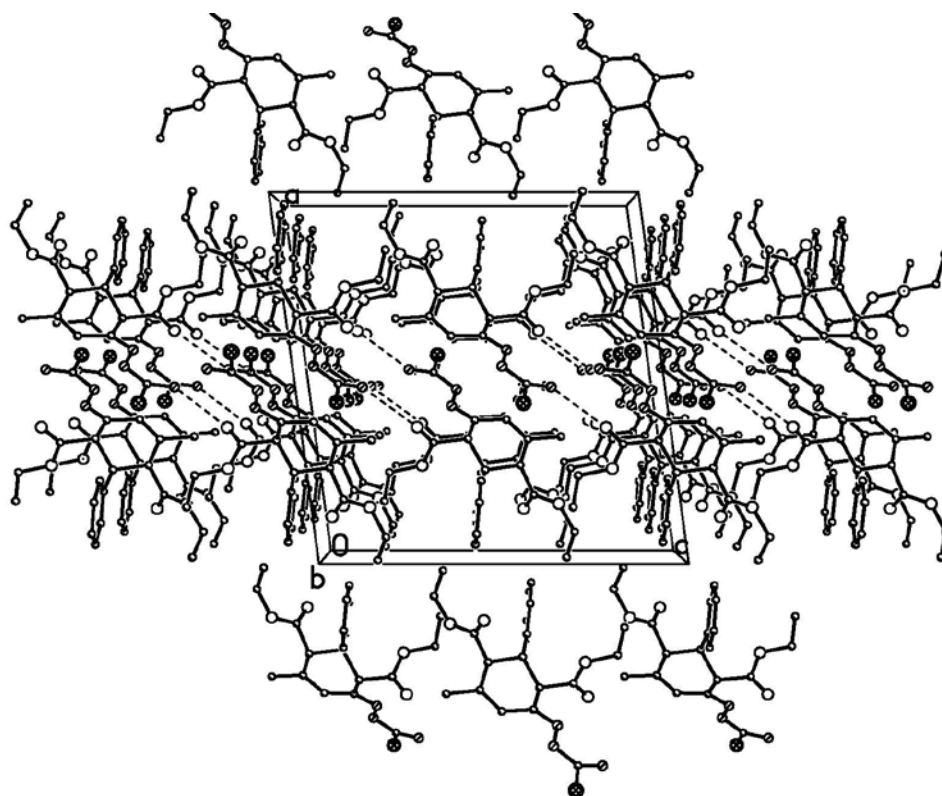


Рис. 21. Кристаллическая упаковка молекул $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ (LII).

В табл. 24 приведены основные длины связей и величины валентных углов, в табл. 25 приведен отклонение атомов от “средних” плоскостей в монокристалле $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ (LII).

Таблица 24.

Основные длины связей и величины валентных углов в $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ (ЛП)

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
S(1)-C(20)	1,687(3)	O(1)-C(14)	1,193(4)
O(2)-C(14)	1,326(4)	O(2)-C(15)	1,471(7)
O(3)-C(17)	1,208(4)	O(4)-C(17)	1,323(4)
O(4)-C(18)	1,443(4)	N(1)-N(2)	1,384(4)
N(1)-C(4)	1,293(4)	N(2)-C(20)	1,348(4)
N(3)-C(20)	1,348(4)	C(1)-C(2)	1,510(5)
C(2)-C(13)	1,498(5)	C(2)-C(3)	1,339(5)
C(3)-C(4)	1,438(4)	C(4)-C(5)	1,514(4)
C(5)-C(6)	1,545(4)	C(5)-C(617)	1,497(4)
C(6)-C(7)	1,514(5)	C(7)-C(8)	1,384(5)
C(7)-C(12)	1,379(6)	C(8)-C(9)	1,373(9)
C(9)-C(10)	1,353(12)	C(10)-C(11)	1,347(13)
C(11)-C(12)	1,394(8)	C(15)-C(16)	1,427(9)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
C(14)-O(2)-C(15)	117,0(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121,3(5)
C(17)-O(4)-C(18)	118,3(3)	C(8)-C(9)-C(10)	120,0(7)
N(2)-N(1)-C(4)	118,1(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120,6(8)
N(1)-N(2)-C(20)	117,7(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120,3(6)
O(2)-C(14)-C(1)	111,8(3)	C(7)-C(12)-C(11)	120,2(5)
C(6)-C(7)-C(8)	119,9(4)	C(8)-C(7)-C(12)	117,7(4)
C(6)-C(7)-C(12)	112,2(3)	C(6)-C(1)-C(14)	108,5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	114,8(3)	C(1)-C(2)-C(13)	116,7(3)
C(3)-C(2)-C(13)	122,2(3)	C(2)-C(3)-C(4)	123,5(3)
C(3)-C(4)-C(5)	116,7(3)	N(1)-C(4)-C(5)	115,5(3)
C(4)-C(5)-C(17)	111,3 (2)	C(6)-C(5)-C(17)	112,3(2)
C(4)-C(5)-C(6)	109,2(2)	C(1)-C(6)-C(7)	109,5(3)
C(5)-C(6)-C(7)	113,9(3)	C(1)-C(6)-C(5)	111,0(2)
C(6)-C(7)-C(8)	119,9(4)	C(6)-C(7)-C(12)	122,2(3)

Таблица 25.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей кристалла $C_{20}H_{25}N_3O_4S$

Атомы и их отклонение, Å						
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(6)*
-0,0075	-0,0084	0,0034	0,0026	-0,0033	-0,0017	0,1438
C(1)	C(2)	C(4)	C(5)	C(3)	C(6)*	
-0,0996	-0,1032	-0,1029	0,0992	0,0796	-0,5992	
C(4)	N(1)	N(2)	C(20)	N(3)	S(1)	
0,0606	-0,0958	0,0075	-0,0018	0,0323	-0,0028	
C(1)	C(14)	O(1)	O(2)	C(15)	C(16)*	
0,0063	-0,0009	-0,0024	-0,0115	0,0086	-1,3040	
C(5)	C(17)	O(3)	O(4)	C(18)	C(19)*	
0,0083	-0,0076	0,0002	-0,0098	0,0089	0,2277	
*– Атомы не включенные в расчет данной плоскости						

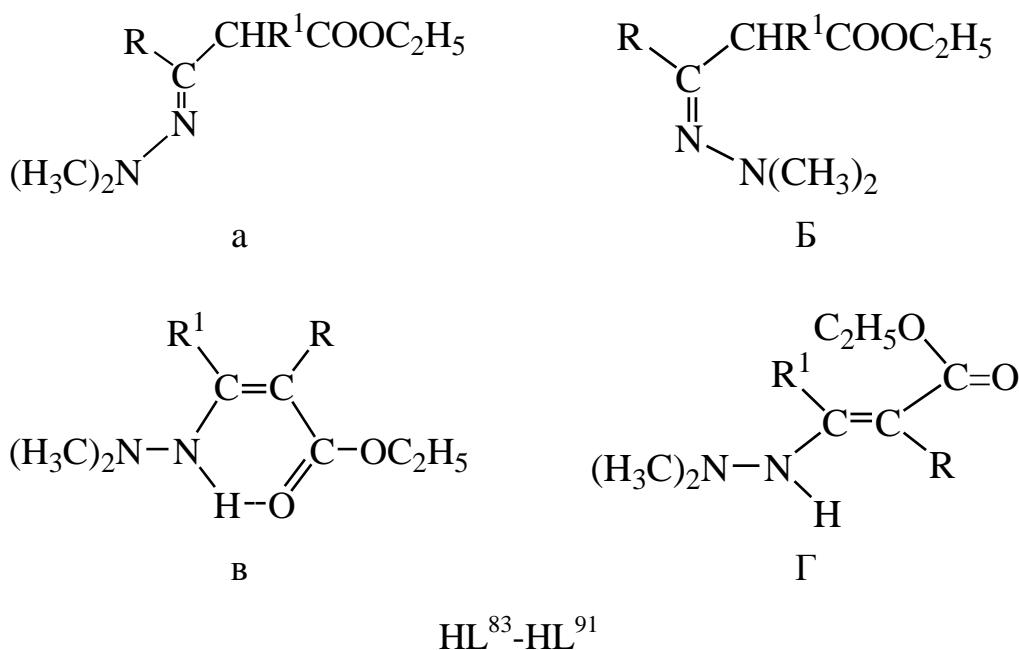
Таким образом, впервые осуществлена тройная конденсация АУЭ с бензальдегидом и тиосемикарбазидом, разработан механизм реакции и доказана методом рентгеноструктурного анализа

3.3. Строение диметилгидразонов ацетоуксусного эфира

Ранее многими авторами было установлено, что диметил- и метил-фенилгидразоны α -алкилацетоуксусных эфиров представляют собой равновесные смеси гидразонной и сопряженной енгидразинной форм с сильным преобладанием первой [37,73,88,95,115]. Это является примером истинного таутомерного равновесия в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений.

Для выяснения фактов, влияющих на положение подобного рода таутомерного равновесия, было изучено строение диметилгидразонов ряда эфиров

β -кетокислот типа $\text{RCOCHR}^1\text{COOC}_2\text{H}_5$ ($\text{HL}^{83}\text{-HL}^{91}$, табл. 21 и 26), несущих различные по своим электронным свойствам заместители R и R^1 в α - и β -положениях таутомерной системы. Эти соединения ($\text{HL}^{83}\text{-HL}^{91}$) строения (XII) в общем могут существовать в гидразонной форме с *син*-($\text{HL}^{83}\text{а-H}_2\text{L}^{91}\text{а}$) или *анти*-($\text{HL}^{83}\text{б-HL}^{91}\text{б}$) конфигурацией и в энгидразинной форме с *цис*-($\text{HL}^{83}\text{в-HL}^{91}\text{в}$) или *транс*-($\text{HL}^{83}\text{г-HL}^{91}\text{г}$) конформацией.



XIII

$\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{H}$ (HL^{83}), $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{H}$ (HL^{84}), $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{H}$ (HL^{85}), $\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ (HL^{86}), $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ (HL^{87}), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (HL^{88}), C_6H_5 (HL^{89}), COOC_2H_5 (HL^{90}), COCH_3 (HL^{91})

Схема 16

В качестве модельных соединений использовали диметилгидразоны метилового эфира α,α -диметилацетоуксусной кислоты (L^{92} , XIV) и этилового эфира 2-циклогексанонкарбоновой кислоты (HL^{93} , XVa,б). Соединение (HL^{93}) может иметь только гидразонную структуру (XV). Его ИК спектр содержит полосу поглощения при 1740 и 1640 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям несопряженной сложноэфирной карбонильной группы и связи

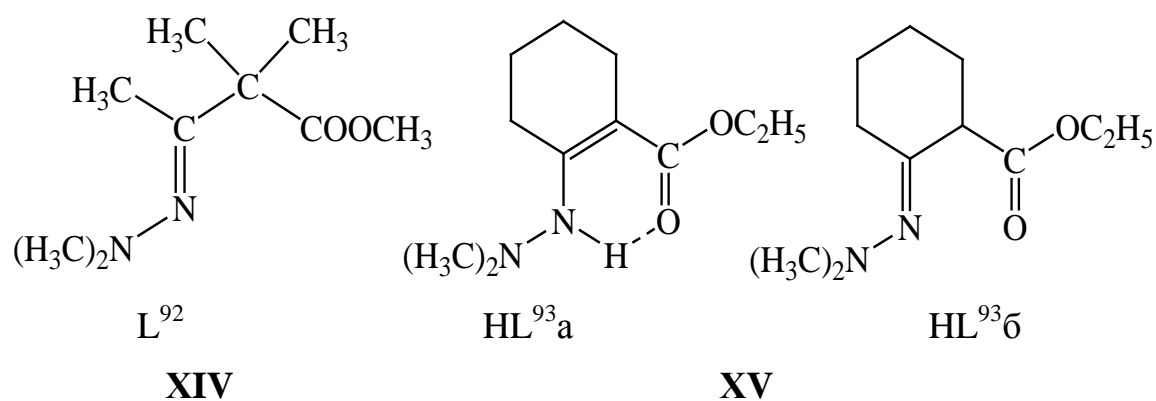


Схема 17

Таблица 26.

Данные спектров ПМР по определению таутомерных составов
диметилгидразонов β -кетоефиров вида $RCOCH(R^1)COOC_2H_5$
в растворе CCl_4 при комнатной температуре^{a)}.

Соединения	R	R ¹	Енгидразинная форма, %	Гидразонная форма, %	
				син	анти
HL^{83}	CH_3	H	75	15	10
HL^{84}	CH_2Ar	H	77	9	14
HL^{85}	C_6H_5	H	52	—	48
HL^{86}	CH_3	C_2H_5	8	721	20
HL^{87}	CH_3	$CH_2=CHCH_2$	17	69	14
HL^{88}	CH_3	CH_2Ar	23	63	16
HL^{89}	CH_3	C_6H_5	80	17	3
HL^{90}	CH_3	$COOC_2H_5$	100	—	—
HL^{91}	CH_3	$COCH_3$	100	—	—

^{a)} — Для достижения положения равновесия растворы выдерживали в течении 3 суток. Количественное определение таутомерных форм проводилось с помощью интегрирования сигналов протонов CH_3 -групп при температуре азота.

C=N. В спектре ПМР этого соединения протоны CH₃-группы при атоме азота дают один синглетный сигнал с δ 2,39 м.д., указывая, что гидразонная форма представлена одной конформацией. По стерическим соображениям это должен быть *син*-конфигурация. Судя по спектру соединение (HL⁹³) в растворе существует как равновесная смесь гидразонной и енгидразинной форм (XV), хотя последняя форма имеет фиксированную *цис*-конформацию [37,115-118]. В ИК спектре *цис*-енгидразинная форма характеризуется полосами поглощения при 1650 и 1610 см⁻¹. Первая полоса относится к $\nu_{(C=O)}$ сопряженной сложноэфирной группировки, вторая обязана наложению полосы поглощения валентных колебаний связи C=C и деформационных колебаний связи N–H. Валентные колебания связи N–H характеризуются двойной полосой поглощения при 3170 и 3225 см⁻¹. В спектре ПМР соединения (HL⁹³) сигнал от протонов CH₃-группы при атоме азота *цис*-енгидразинной формы находится при δ 2,45 м.д.

Строение диметилгидразонов изученных β -кетозэфиров было доказано методами ИК- и ПМР спектроскопии и сравнением со спектральными данными модельных соединений [114-116]. В качестве примера можно привести спектроскопические данные для диметилгидразона ацетоуксусного эфира. В ИК спектре этого свежеперегнанного соединения (HL⁸³), характеризующее-гося показателем преломления n_D^{20} 1,4600 в области валентных колебаний двойных связей наблюдается интенсивная полоса при 1610 и 1660 см⁻¹, полоса поглощения малой интенсивности при 1685 см⁻¹ и полоса средней интенсивности при 1740 см⁻¹. С течением времени показатель преломления постепенно возрастает и через 3 дня достигает значения n_D^{20} 1,4880, после чего остается неизменным. В ИК спектре соединения с установившимся максимальным показателем преломления падает относительная интенсивность полосы поглощения при 1740 см⁻¹ и возрастает интенсивность полос при 1610 и 1660 см⁻¹. Полоса при 1685 см⁻¹ выступает

уже в виде плеча полосы 1660 см^{-1} . Сравнение со спектрами модельных соединений (L^{92}) и (HL^{93}), а также с имеющимися в литературе данными по спектрам родственных соединений [30,35,45,88,110,118-120] позволяет дать следующую интерпретацию наблюдаемого явления.

Свежеперегнанное соединение диметилгидразон АУЭ (HL^{83}) представляет собой смесь гидразонной, *цис*- и *транс*-енгидразинных форм. Гидразонная форма характеризуется полосой поглощения при 1740 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями несопряженной сложноэфирной группировки; *цис*-енгидразинной формой обусловлены полосы поглощения при 1660 и 1610 см^{-1} , *транс*-енгидразинной формой – полоса поглощения малой интенсивности при 1685 см^{-1} . Валентные колебания $C=N$ -связи гидразонной формы, валентные колебания $C=C$ -связи и деформационные колебания $N-H$ -связи *транс*-енгидразинной формы маскируются интенсивными полосами поглощения *цис*-енгидразинной формы. Состав смеси отвечает, по-видимому, положению таутомерного равновесия в газовой фазе при температуре перегонки. При более высоких температурах равновесие сдвигается в сторону менее жестких гидразонной и *транс*-енгидразинной форм; быстрое установление равновесия в газовой фазе вызвано каталитическим действием стекла. После перегонки с течением времени происходит переход в равновесное состояние, соответствующее жидкой фазе и комнатной температуре. При этом увеличивается содержание *цис*-енгидразинной формы и падает содержание гидразонной и *транс*-енгидразинной форм [116].

В спектре ПМР свежеперегнанного соединения (HL^{83}) концевая метильная группа дает два синглетных сигнала при $\delta 1,91$ и $1,96$ м.д. дублетный сигнал при $\delta 1,94$ ($J = 0,6$ Гц) и неразрешенный дублетный сигнал при $\delta 2,11$ м.д. Метильная группа при $C=N$ -связи резонирует с четырьмя синглетными сигналами при $\delta 1,96$; $2,39$; $2,48$ и $2,50$ м.д. Сравнение со спектром модельных соединений позволяет отнести сигналы при $\delta 1,96$ и

2,39 м.д. к *син*-гидразонной форме, ей принадлежит сигнал α -метиленовой группы при δ 3,17 м.д.; сигналы при δ 1,91 и 2,33 м.д. – к *анти*-гидразонной форме, сигнал её α -метиленовой группы находится при δ 3,48 с.д.; сигналы, фиксированные, при δ 1,94 и 2,50 м.д. относятся к *цис*-енгидразинной форме, ей способствуют сигналы протона при двойной связи с 4,31 м.д. и протона группы NH при δ 8,92 м.д.; сигналы при δ 2,11 и 2,48 м.д. принадлежат *транс*-енгидразинной форме, ей соответствуют зафиксированные сигналы протона при двойной C=C-связи с δ 5,20 м.д. и протона группы N-H при δ 5,80 м.д. Сигналы протонов метильной и метиленовых групп сложноэфирного фрагмента молекулы (фиксированные триплет и квадруплет, соответственно с центрами при δ 1,16 и 3,99 м.д.) носят сложный характер из-за наложения сигналов, соответствующих различным формам.

Согласно данным ПМР, свежеперегнанного соединения – диметилгидразона АУЭ (HL⁸³) представляет собой смесь, содержащую 30% *син*-гидразонную 32% *анти*-гидразонную, 34% *цис*-енгидразинную и 4% *транс*-енгидразинную форм. Спектр ПМР этого соединения с максимальным показателем преломления, снятого для чистого вещества, идентичен спектру свежеперегнанного препарата в отношении общего вида, отличаясь по интенсивности сигналов, соответствующих различным формам. Так, сильно возрастает доля *цис*-енгидразинной формы, уменьшается содержание *син*-гидразонной (17 %) и *анти*-гидразонной (10 %) форм. Состав равновесной смеси в растворе CCl₄ (табл. 26) близок к составу чистой жидкости [116].

Таким образом, данные ПМР спектров подтверждают наличие таутомерного равновесия для диметилгидразона АУЭ (HL⁸³) с сильным сдвигом равновесия в сторону *цис*-енгидразинной формы. Состав таутомерной смеси в соединении (HL⁸⁴) практически таков же, как и у диметилгидразона АУЭ. Следовательно, введение заместителя в β -положение группы,

проявляющий – I-эффект, не влияет на положение таутомерного равновесия. В диметилгидразоне бензоилуксусного эфира (HL⁸⁵) содержание енгидразинной формы понижается по сравнению с её содержанием в случае производных АУЭ. Замена метильной группы фенильной при переходе от соединения (HL⁸³) к соединению (HL⁸⁵) должна приводит к стабилизацию как гидразонной, так и енгидразинной формы. Увеличение содержания гидразонной формы означает, что стабилизация имеет большее значение для гидразонной формы. Интересно отметить, что содержание енольной формы в исходных кетозэфирах выше у бензоилуксусного эфира [34,37]; это показывает, что в данном случае фенильная группа больше увеличивает стабильность сопряженной енольной формы, чем кетонной. Различие в поведении исходных β-кетозэфиров и их производных можно объяснить тем, что в случае гидразонной формы фенильная группа включена в более продолженную цепь сопряжения, включающую π-электроны ароматического кольца и связи C=N и p-электроны второго атома азота. В случае кетонной формы исходного β-дикарбонильного соединения фенильная группа включена в сопряжение только с карбонильной группой.

Введение в α-положение этильной (C₂H₅) группы соединения (HL⁸⁶) приводит к смещению равновесия в сторону гидразонной формы, представленной в основном *син*-конфигурацией. Это объясняется дестабилизацией жесткой енгидразинной формы в основном из-за стерических взаимодействий между введенным α-заместителем и концевой CH₃-группой. Следует отметить, что влияние α-C₂H₅-группы на положение таутомерного равновесия в ряду диметилгидразонов выражено гораздо сильнее чем на положение кето-енольного равновесия в исходных β-дикарбонильных соединениях [34-37,41,59,107-111,116]. Очевидно, взаимодействие между α-заместителем и концевой CH₃-группой приводит также к увеличению взаимодействий между

этой CH_3 -группой и группой $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ относительно связи $\text{C}-\text{N}$, несущий определенный характер двоевязанности. Это обуславливает дополнительную дестабилизацию енгидразинной формы.

Замена α -этильной группы более электроотрицательной аллильной и бензильной группами (соединения HL^{87} и HL^{88}) несколько увеличивает содержание енгидразинной формы; однако равновесие по-прежнему достаточно сильно смещено в сторону гидразонной формы. Этот пример подчеркивает чувствительность положения равновесия в ряду диметилгидразонов эфиров β -кетокислот к стерическим эффектам по сравнению с кето-енольным равновесием исходных β -дикарбонильных соединений. Так, содержание енола в АУЭ 8 %, а в β -бензилацетоуксусном эфире 22 %, то есть в данном случае определяющим является действие $-I$ -эффекта α -заместителя.

Диметилгидразон α -фенилацетоуксусного эфира (HL^{89}) представляет собой кристаллическое вещество и, по данным ИК- и ПМР спектроскопии (спектры снимались сразу после приготовления раствора), существует в *цис*-енгидразинной форме. В области валентных колебаний двойных связей в ИК спектре, снятом для вещества в вазелиновом масле, имеются полосы поглощения в области 1650 и 1595 см^{-1} , характерные для *цис*-енгидразинной формы, и отсутствует полоса поглощения выше 1700 см^{-1} . В спектре ИК раствора в CCl_4 , снятого через 3 дня после приготовления, появляется полоса поглощения малой интенсивности около 1740 см^{-1} , свидетельствующая о наличии некоторой доли несопряженной гидразонной формы. По данным спектра ПМР содержание этой формы после установления равновесия в растворе CCl_4 – 20 %, в основном она представлена *цис*-конформацией.

В ИК спектре диметилгидразонов ацетилмалонового (HL^{90}) и ацетил-ацетоуксусного (HL^{91}) эфиров снятых для чистых веществ и растворов, отсутствует интенсивная полоса поглощения в области 1740 см^{-1} и, следова-

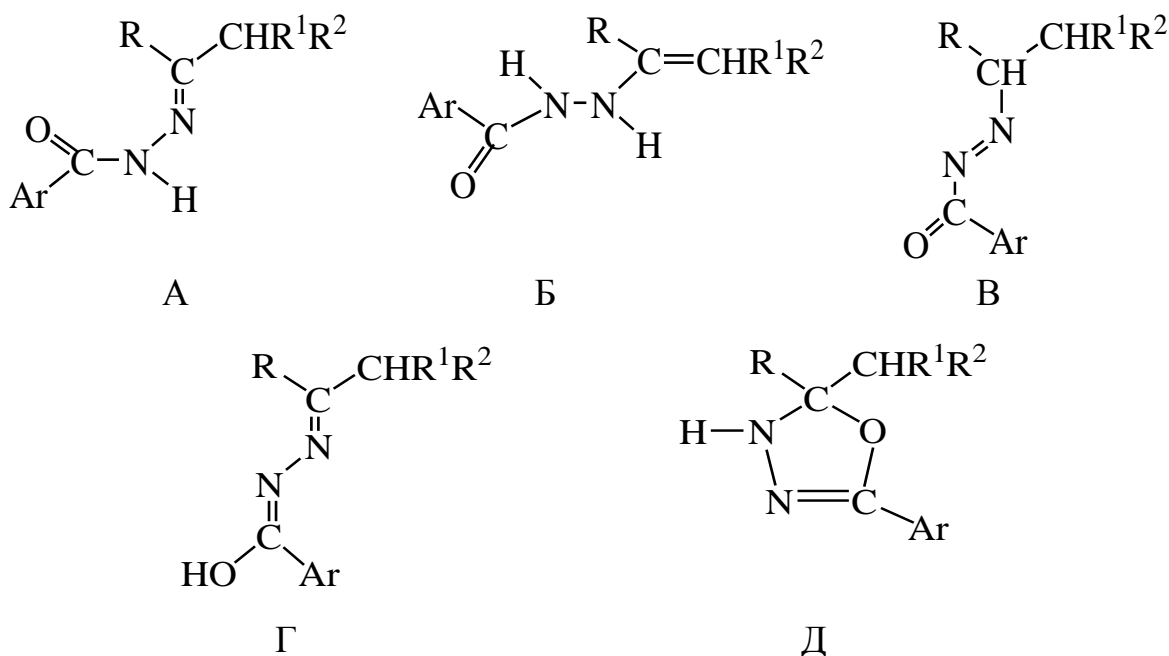
тельно, эти соединения существуют в сопряженной гидразонной форме. В спектре ИК соединения (HL⁹⁰) имеются полосы поглощения в области 1720, 1660 и 1600 см⁻¹. Первая полоса относится к валентным колебаниям $\nu_{(C=O)}$ сложноэфирной группировки, не участвующий в образовании ВМВС. Полоса при 1660 см⁻¹ обусловлена колебаниями сложно-эфирной группировки, включенной в образование водородных связей, а полосы в области: 1600 см⁻¹ – валентными колебаниями C=C- и деформационными колебаниями NH-связей. ИК спектр соединения (HL⁹¹) существенно отличается от спектров других изученных соединений. В области валентных колебаний двойных связей наблюдаются полоса поглощения в области 1710 см⁻¹ и широкая полоса с центром около 1590 см⁻¹ и в виде плеча при 1540 см⁻¹. Валентными колебаниями N–H-связи обусловлена полоса при 3170 см⁻¹.

Положение сигнала от протона N–H в спектрах ПМР производных α -замещенных ацетоуксусных эфиров (HL⁸⁷–HL⁹¹) лежит в узких пределах вне зависимости от вида α -заместителя (табл. 21). В спектре ПМР соединения (HL³⁴) сигнал от протона N–H сдвинут в области слабых полей (12,95 м.д.).

Таким образом, данные ИК- и ПМР спектров показывают, что ВМВС в соединении (HL⁹¹) значительно сильнее, чем в остальных изученных соединениях (HL⁸³–HL⁹⁰). Это возможно в том случае, если соединение (HL⁹¹) существует в *транс*-енгидразинной форме (г), где в образовании ВМВС принимает участие C=O-группы ацетильного заместителя. Этот вывод согласуется с результатами работ [35-37,41,59,98-119]. С другой стороны, введение α -заместителя, способного непосредственно включаться в систему сопряжения энгидразинной формы увеличивает стабильность этой формы. В данном случае электронный эффект α -заместителя оказывает превалирующее действие по сравнению со стерическим эффектом, связанным со взаимодействием α -заместителя и концевой CH₃-группой.

ГЛАВА IV. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛ- И ДИАЦИЛГИДРАЗОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ *ОРТО*- ОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

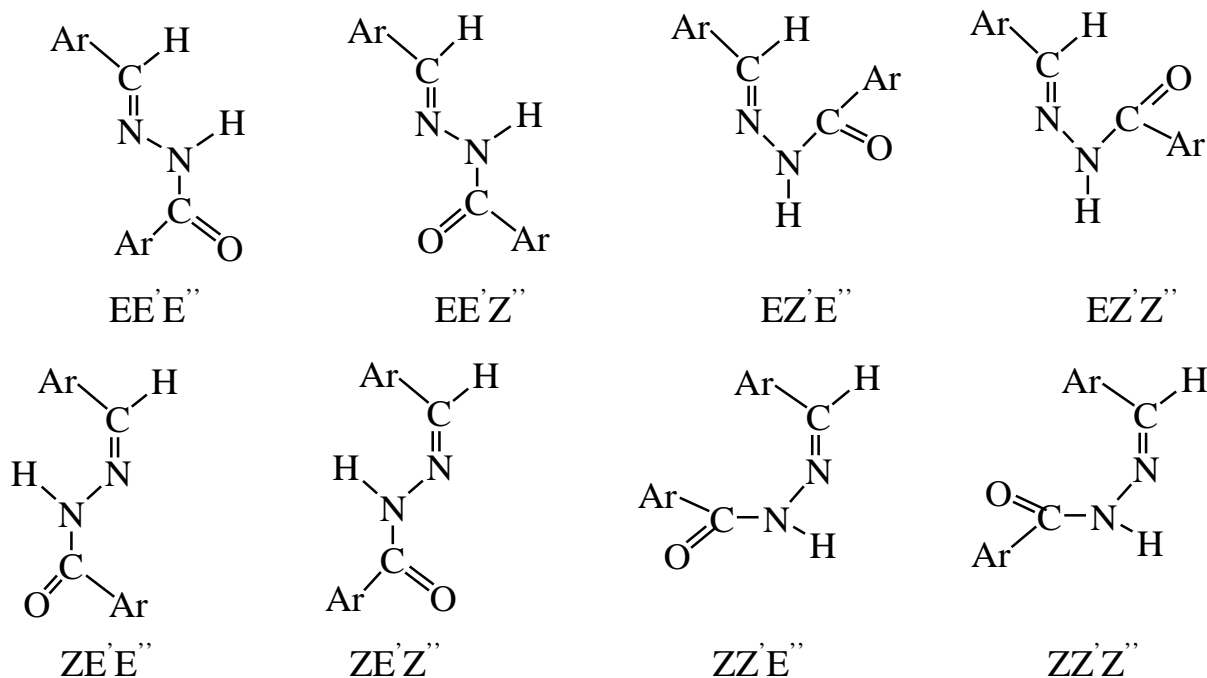
Синтезу и изучению комплексных соединений переходных металлов с ацил- и ароилгидразонами ароматических 2-оксикарбониллов посвящено в литературе большое количество работ [29,37,48,109,110,120-128]. Следует указать, что при определенных структурных модификациях для них могут быть реализованы различные таутомерные формы. Хотя систематические исследования, посвященные изучению равновесия между геометрическими и конформационными изомерами от структурных факторов и внешних условий изучению механизмов изомеризации относительно C=N-связи, определению барьеров вращения вокруг формально простых связей в ацилгидразонном фрагменте молекулы, практически отсутствует. Ароилгидразоны ароматических альдегидов преимущественно могут существовать в пяти таутомерных: гидразонной (А), енгидразинной (Б), азо (В), оксиазинной (Г) и 1,3,4-оксидиазолиновой (Д) формах [124-127]:



XVI

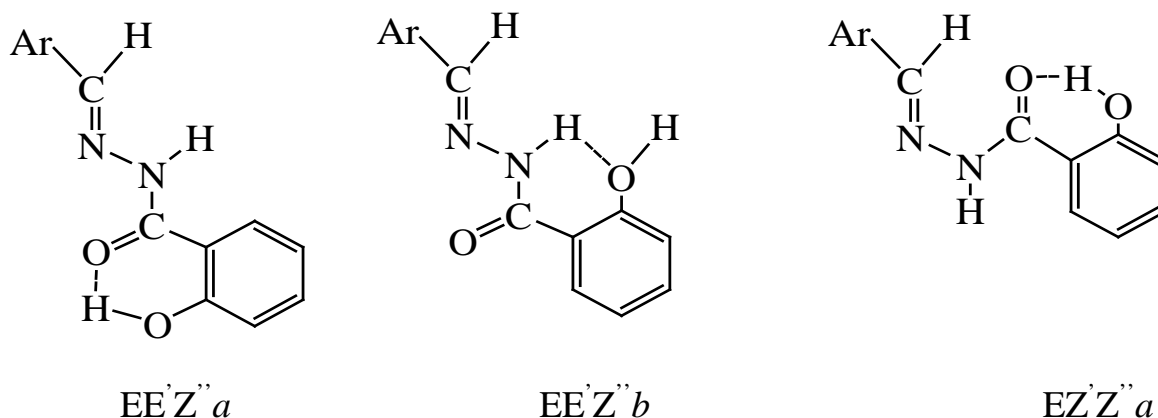
Схема 18

Как было установлено, обычно производные ароматических альдегидов из всех этих возможных форм, как равновесные смеси в растворах, существуют в виде $EE'E''$ - и $EE'Z''$ -стереоизомеров [29,48,123,124]:

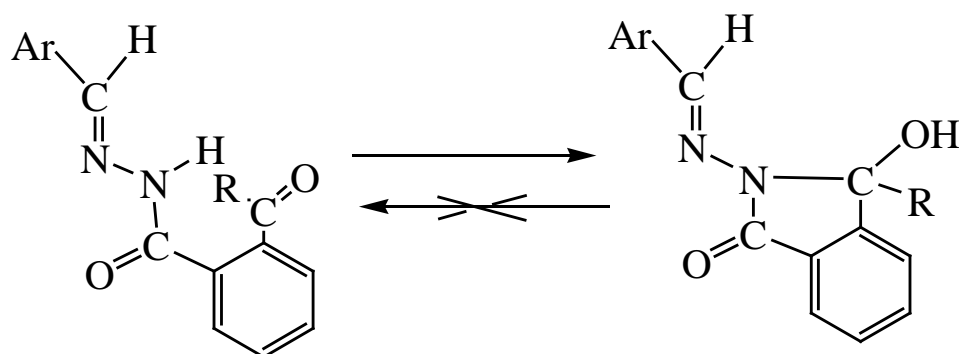


В диоксановых растворах эти соединения содержат примерно одинаковых конформационных изомеров. Наблюдаемые отклонения от этого соотношения не позволяет судить о какой-либо регулярной зависимости конформационного равновесия от изменения электронных свойств заместителей в ароматических кольцах ацилгидразонного фрагмента. Более четко выражена зависимость от природы применяемого растворителя. Увеличение его полярности, как и в случае ацилгидразонов алифатических альдегидов, смещает равновесие в сторону $EE'Z''$ -конформера. Например, в ДМСО- d_6 он становится единственным или сильно преобладающим. Конформационный состав может существенно измениться при введении заместителей, способных к образованию ВМВС [48,109]. Так, например продукт конденсации ароматических альдегидов с гидразидом салициловой кислоты существуют как равновесные смеси $EE'Z''$ - и $E'Z'Z''$ -конформеров.

Отметим, что в случае производных салицилового альдегида наличие в *орто*-положении ОН-группы, способной включаться в образование ВМВС, не влияет на равновесие и не приводит к появлению конфигурационного Z,E-равновесия:



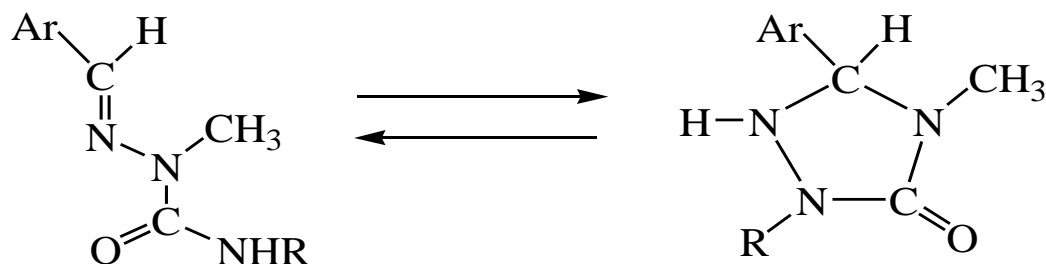
Хотя, ароилгидразоны ароматических альдегидов, несущие в *орто*-положении фенильного ядра N-ацильной части карбонильную группу, существует в циклической форме, возникающей при взаимодействии NH-функции по указанной выше карбонильной группы [125]:



XVII
Схема 19

Комплексные соединения ацилгидразонов β-дикарбонильных и ароматических соединений будут рассмотрены далее (гл. V), где детально обсуждается механизм комплексообразования этих лигандов с переходными металлами. Наряду с этим во многих других работах [121,123-133,136]

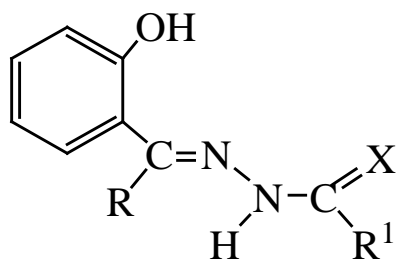
исходным лигандам необоснованно приписывается линейная гидразонная таутомерная форма независимо от того, производными ацил- или тиацил-гидразина они являются, тонкое строение исходных лигандов не обсуждается. Истинное кольчато-цепное таутомерное равновесие наблюдается для 2,4-диметилсемикарбазонов ароматических альдегидов в CF_3COOD [136]:



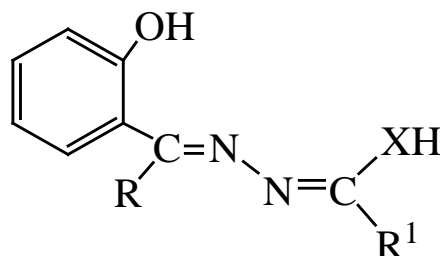
XVIII

Схема 20

В то же время при комплексообразовании эти лиганды часто вступают в азинную или меркаптоазинную таутомерную форму, подобно ацил- и тиацилгидразонам моно- и α -дикарбонильных соединений [133-136,139-141].



XIX a



XIX б

$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}^1=\text{Alk}, \text{Ar}$; $\text{X}=\text{O}, \text{S}$

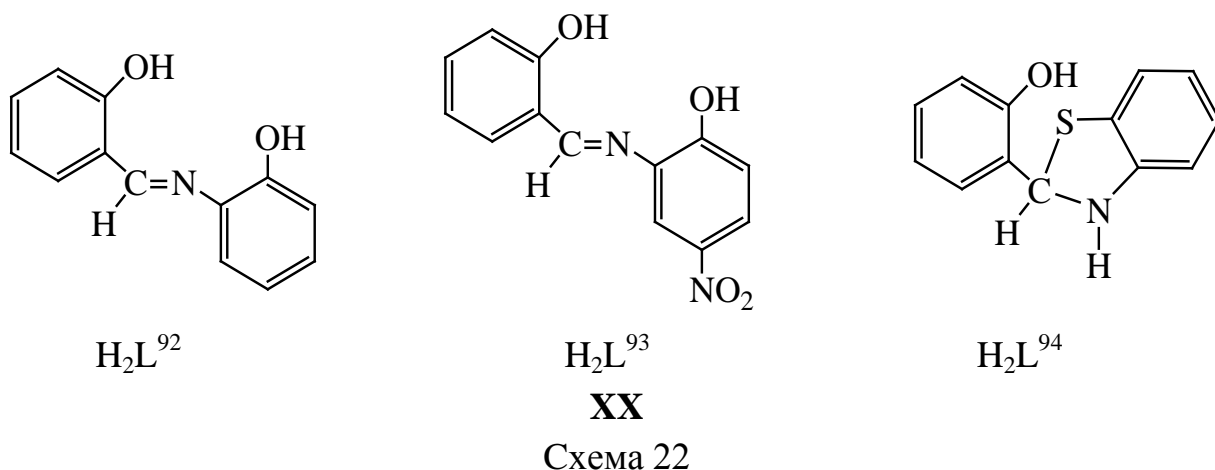
Схема 21

4.1. Строение и таутомерия производных 2-гидроксиароматических альдегидов и кетонов

Салицилальдимины – продукты конденсации салицилового альдегида с гидразидами, дигидразидами кислот и гетероциклическими соединениями – благодаря наличию в них конкурентноспособных донорных атомов могут с

успехом применяться в качестве селективных полидентатных, полифункциональных лигандов, экстрагентов металлов, биоактивных и лекарственных препаратов, поэтому использование их в процессах комплексообразования открывают широкие возможности в решении актуальных практических и теоретических задач современной координационной химии.

В качестве примера исходного лиганда будут рассмотрены соединения, полученные при взаимодействии салицилового альдегида в молярном соотношении 1:1 с 2-аминофенолом (H_2L^{92}) и 4-нитро-2-аминофенолом (H_2L^{93}). По данным ИК- и ПМР спектроскопии H_2L^{92} и H_2L^{93} в твердом состоянии и в растворах имеют строение Шиффового основания (XX) [95].



В ИК спектре *орто*-фенилсалицилиденимина (H_2L^{92}) широкая полоса поглощения в области 3415 см^{-1} свидетельствует об образовании ВМВС и ММВС за счет ОН-групп фенильных колец. В спектрах лигандов H_2L^{92} – H_2L^{94} (XX) зафиксированы полосы поглощения около 3215-3225, 1630-1645, 1285-1290 и 1025-1035 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям связей N–H, C=N, C–N, N–N-связей, соответственно (рис. 22) [28,29]. В отличие от ИК спектра лиганда H_2L^{92} в спектре соединения H_2L^{93} зафиксированы полосы поглощения при 1520 и 1335 см^{-1} , которые свидетельствуют о наличии валентных колебаний NO_2 -группы фрагмента молекулы [100-104,115].

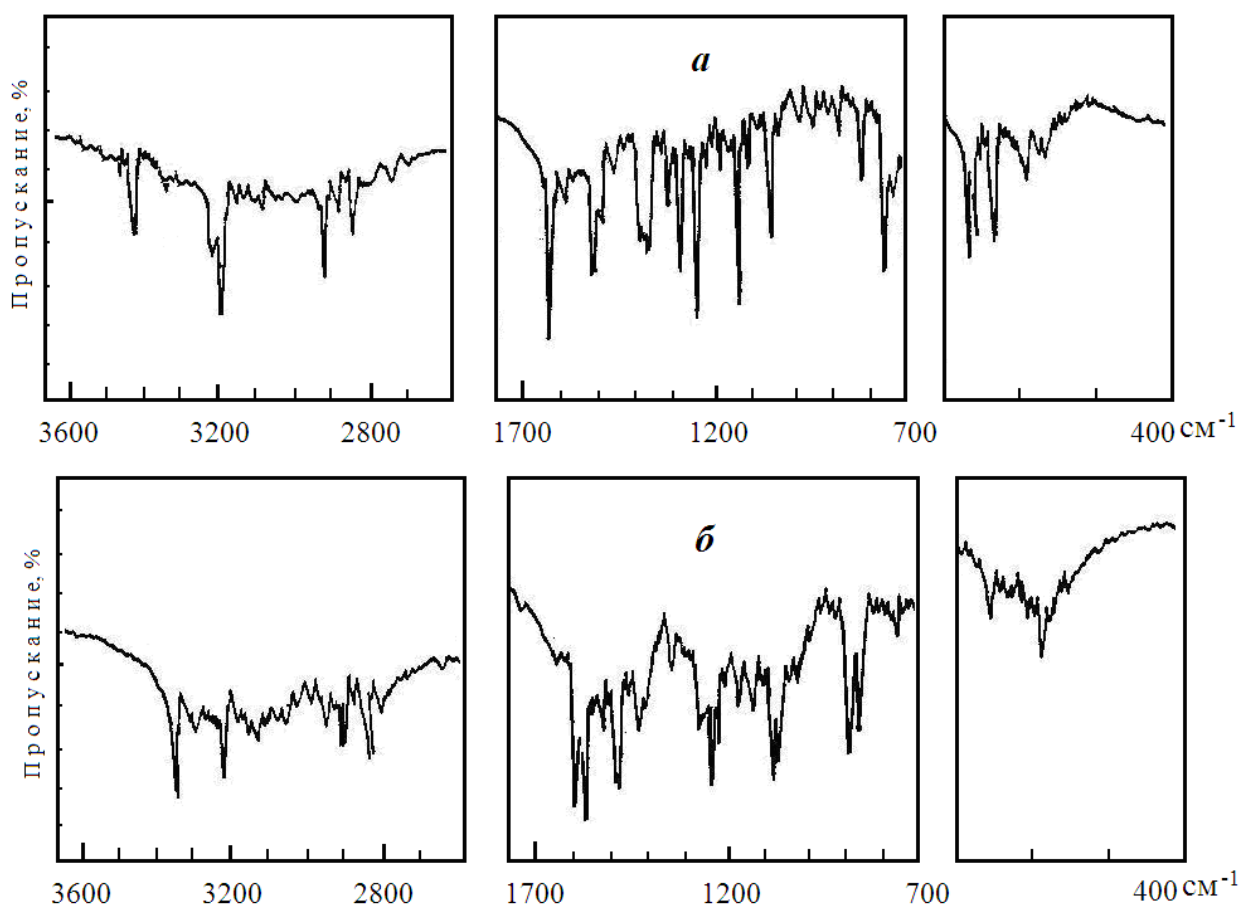


Рис. 22. ИК спектры лигандов: *орто*-фенилсалицилиденимина (H_2L^{92}) – (а) и *орто*-тиофенилсалицилиденимина (H_2L^{94}) – (б) в прессованных таблетках КВг.

Судя по данным ПМР спектра *орто*-фенилсалицилиденимин (H_2L^{92} , XX) в растворе ДМСО- d_6 также имеет линейное строение. В спектре ПМР лиганда H_2L^{92} (рис. 23) в растворе ДМСО- d_6 сигнал одиночного протона при δ 8.96 м.д. относится к азометиновому протону. А сигналы такой же интенсивности при δ 9,80 и 13,94 м.д. отнесены к гидроксильным протонам, связанного с бензольным кольцом салицилового альдегида и фенольным остатком, соседствующего с атомом азота азометинового фрагмента молекул двух лигандов (рис. 23) [130,131,137-143]. Именно такое отнесение сигналов объясняется большей электроотрицательностью атома азота по сравнению с атомом углерода. Это в свою очередь, приводит к большему сдвигу

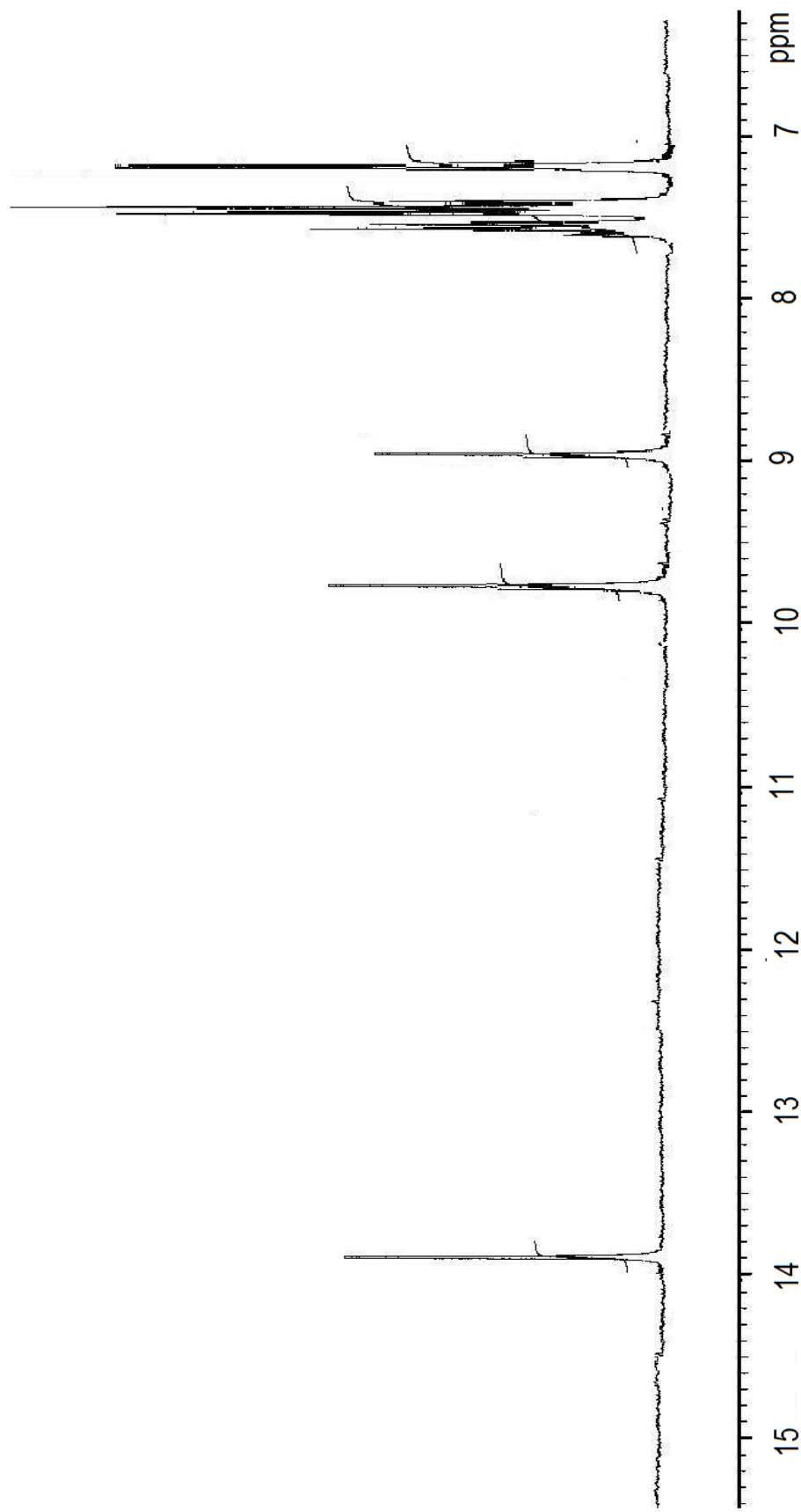


Рис. 23. Спектр ПМР *орто*-фенилсалицилиденимина (H_2L^{92}) в растворе $\text{DMSO}-d_6$.

сигнал от протона аминифенольной части молекулы в области слабых полей, чем сигнал от протона гидроксила фенольного кольца [130,137,138]. Мультиплетные сигналы с центрами при δ 6,91 и 8,30 м.д. с общей интегральной интенсивностью в восемь протонов относится к протонам двух ароматических колец.

Анализ спектра ПМР орто-(4-нитрофенилен)-салицилиденимина (H_2L^{93}) в растворе Py-d_5 (рис. 24) показал, что оно также имеет линейное гидразонное строение. Уширенный сигнал при δ 12,15 м.д. с интенсивностью в два протона относится к ядру атомов водорода гидроксильных групп двух ароматических колец. При δ 8,96 м.д. проявляется синглетный сигнал от азометинового протона. Сигналы в виде мультиплета с центрами δ 8,24 и 6,84 м.д. с общей интегральной интенсивностью в семь протонов отнесены нами к протонам двух бензольных ядер. Введение электроноакцепторной нитрогруппы в молекулу аминифенола вызывает, на наш взгляд, слабое смещение сигналов протонов бензольного кольца [33-37,59].

По результатам исследований авторов и многих литературных сведений [34,35,41,120,122-124,130,131] хорошо известно, что способность SH-группы присоединяться к атому углерода азометиновой связи за счет миграции протона к атому азоту, является наибольшей. Учитывая эти результаты, для лиганда H_2L^{94} следует ожидать реализации не линейной, а циклической таутомерной формы (XX б). Спектр ПМР соединения H_2L^{94} в растворе DMCO-d_6 (рис. 25) показывает, что оно имеет циклическое строение. На это однозначно указывает расщепление в дублет сигнала от протона атома углерода гетероцикла с КССВ $J=7$ Гц., наблюдаемое при δ 4,05 м.д. Сигнал от протона NH-группы находится при δ 2,44 м.д., сигнал от протона OH-заместителя салицилового альдегида зафиксирован при δ 9,86 м.д. Сигналы протонов двух ароматических колец перекрываются друг с другом и проявля-

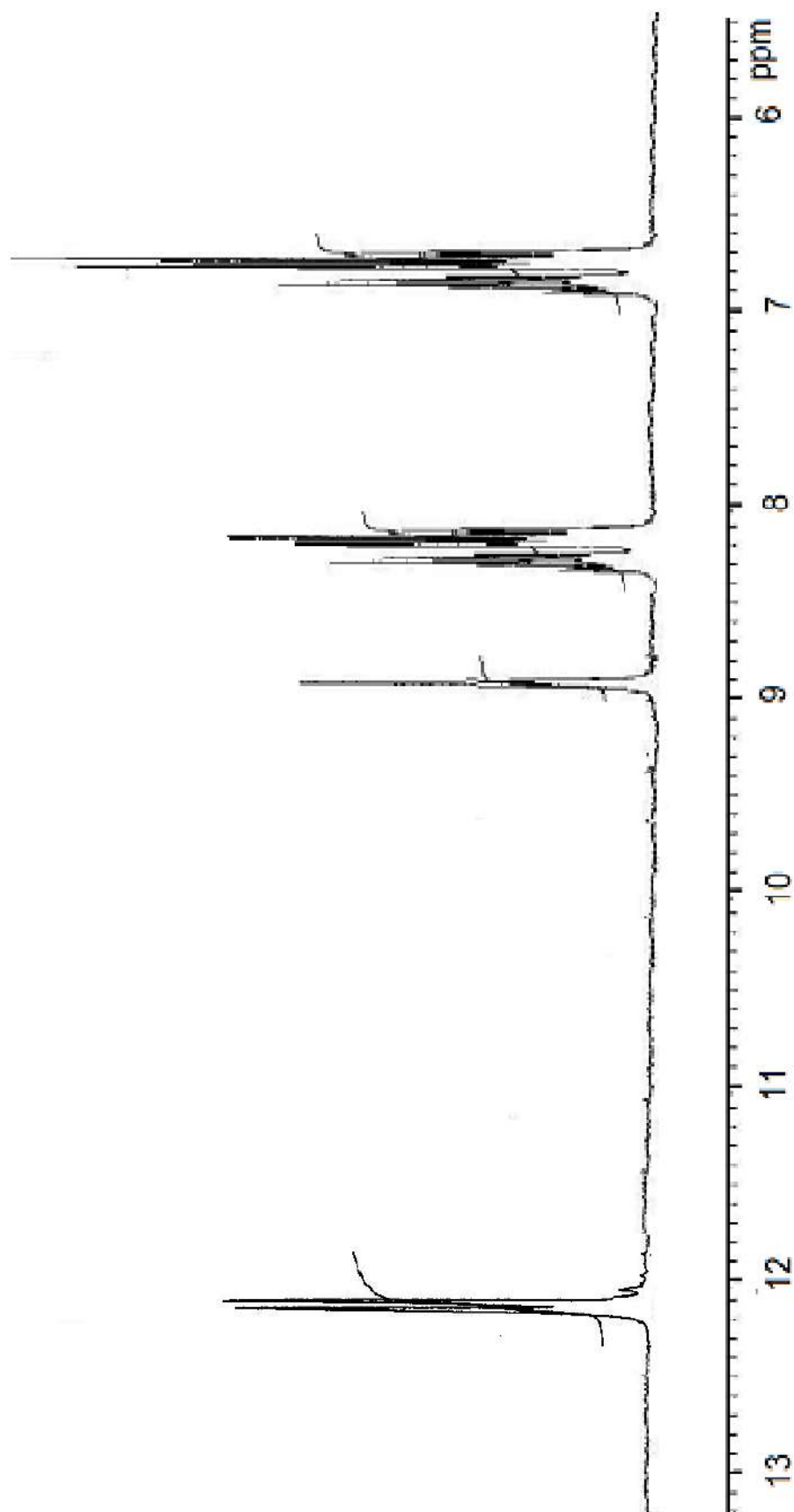


Рис. 24. Спектр ПМР лиганда H_2L^{93} в растворе Py-d_5

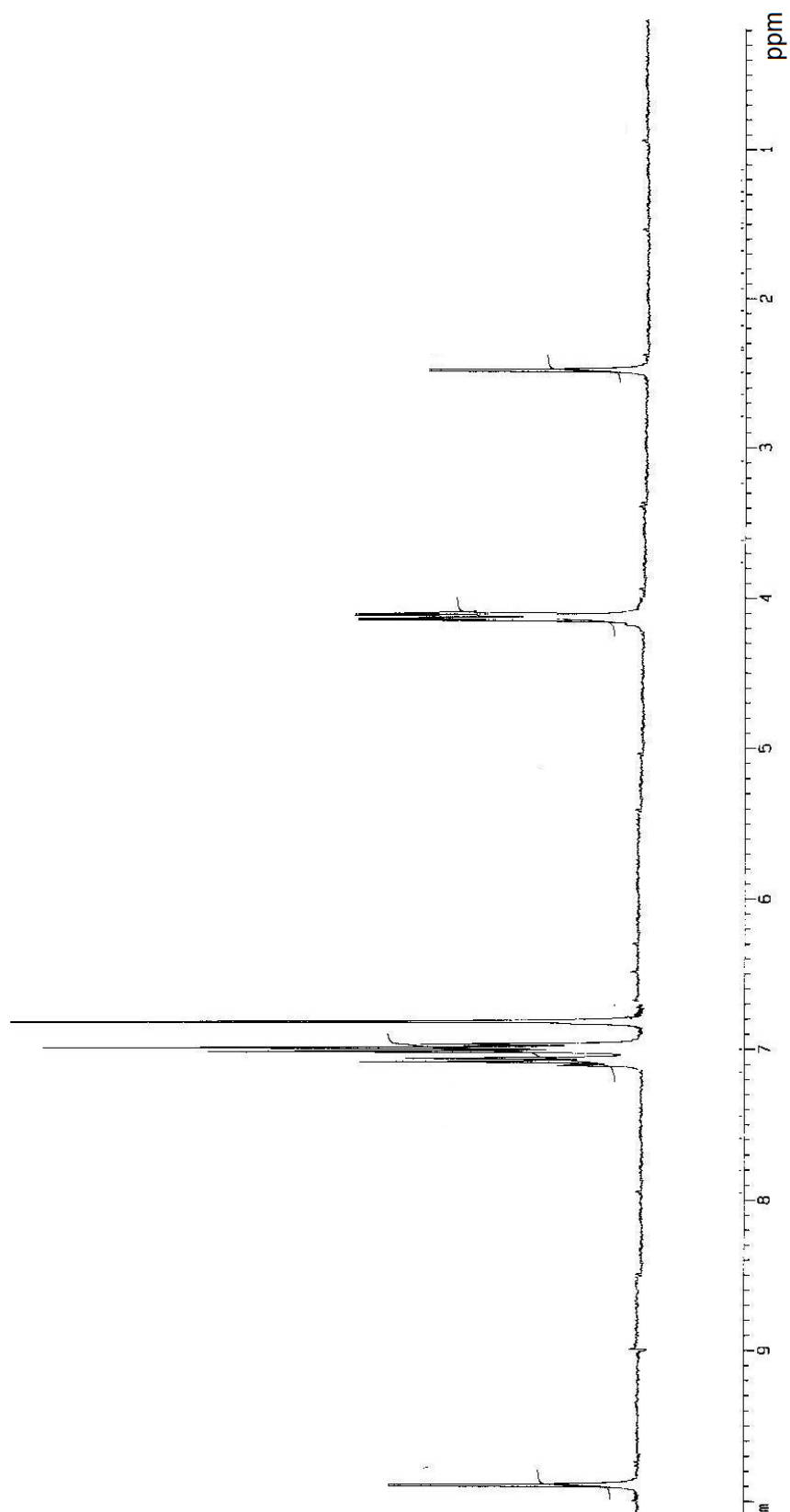
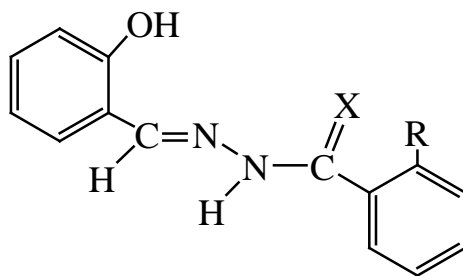


Рис. 25. Спектр ПМР *орто*-тиофенилсалицилиденимина (H_2L^{94}) в растворе ДМСО- d_6 .

ются в диапазоне δ 6,80–7,10 м.д. в виде сложного мультиплета. Несмотря на циклическую таутомерную форму лиганда H_2L^{94} , это соединение, как и лиганды H_2L^{92} и H_2L^{93} с ионами Ni(II), Cu(II), Zn(II) в присутствии таких донорных оснований, как аммиак, пиридин, пиперидин и др. образуют комплексы одного и того же состава $ML \cdot A$ (М – металл, L – дважды депротонированный остаток лигандов, А – молекула донорного основания).

Для систематического и подробного исследования была синтезирована серия лигандов аналогичного строения взаимодействием салицилового альдегида с производными 2-замещенных ароилгидразинов [33,35,59,60]. Строение (XXII) новых синтезированных лигандов (H_2L^{96} – H_2L^{97}) во многом похоже с выше рассмотренными лигандами H_2L^{92} – H_2L^{94} и близкородственны между собой:



$X = O, R = H (H_2L^{96}); X = S, R = H (H_2L^{97})$

XXII

К такому же типу лигандов относится продукт конденсации салицилового альдегида с 4-фенилтиосемикарбазином (H_2L^{98}), который имеет аналогичное строение (XXIII) и по своим комплексообразующим свойствам весьма похож с вышеприведенными лигандами H_2L^{92} – H_2L^{97} . Спектры ИК H_2L^{98} во многом совпадает со спектрами ИК лигандов H_2L^{92} – H_2L^{94} . Но, в отличие от этих спектров ИК в спектре H_2L^{98} появляются новые полосы поглощения средней интенсивности в области 3420–3425, 3350–3360, 3145–3150 cm^{-1} (ν_s и ν_{as}) иминогрупп тиосемикарба-зонного фрагмента (рис. 26).

Также характерным является полосы поглощения при 835-850 см^{-1} , отнесенная авторами к валентным колебаниям $\text{C}=\text{S}$ лиганда с фрагментом тиосемикарбазона [134].

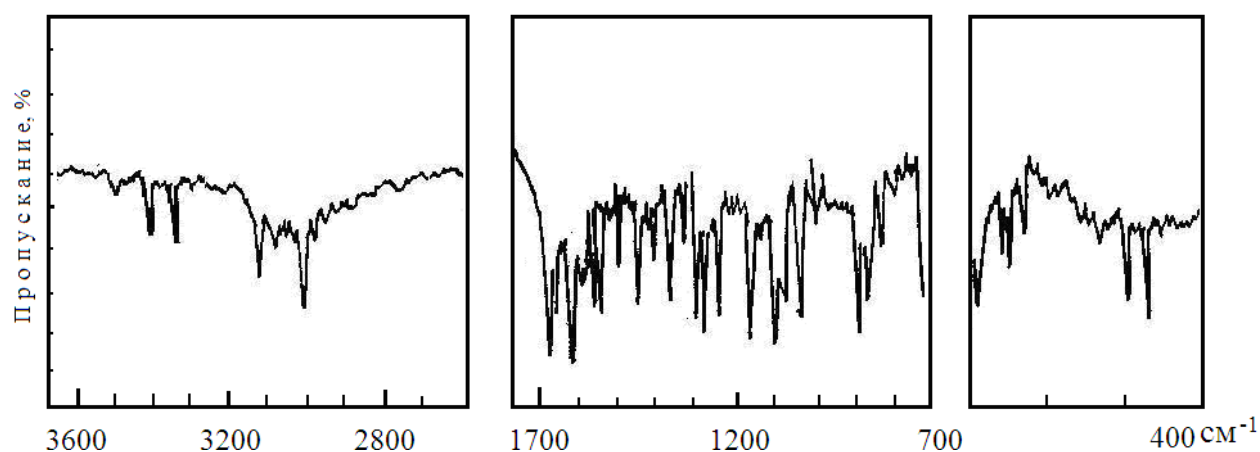
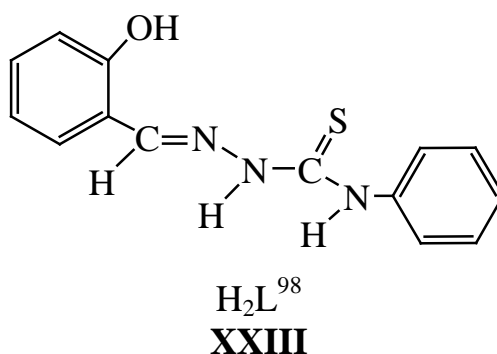


Рис. 26. ИК спектр 4-фенилтиосемикарбазона салицилового альдегида (H_2L^{98}) в прессованной таблетке KBr.

4.2. Механизм реакции совместной конденсации салицилового альдегида и ацетилацетона с 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазолом и его кристаллическая структура

Синтез малотоксичных и экологически безвредных соединений является особенно актуальным в наши дни. Некоторые производные замещенных производных 1,3,4-тиадиазолов нашли широкое применение как биологически активные вещества с широким спектром действия [144,145]. Ацилированные производные 2-амино-1,3,4-тиадиазола обладают антиаллер-

гической активностью [146], находят широкое применение в качестве пестицидов [147,148]

В настоящем разделе изучается возможность смешанной конденсации салицилового альдегида с 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазолом и ацетилацетоном. Согласно данным элементного анализа установлен состав полученного нового соединения H_2L^{95} . По результатам ИК-, ПМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА) органическому соединению H_2L^{95} приписывается строение XXIV [145]:

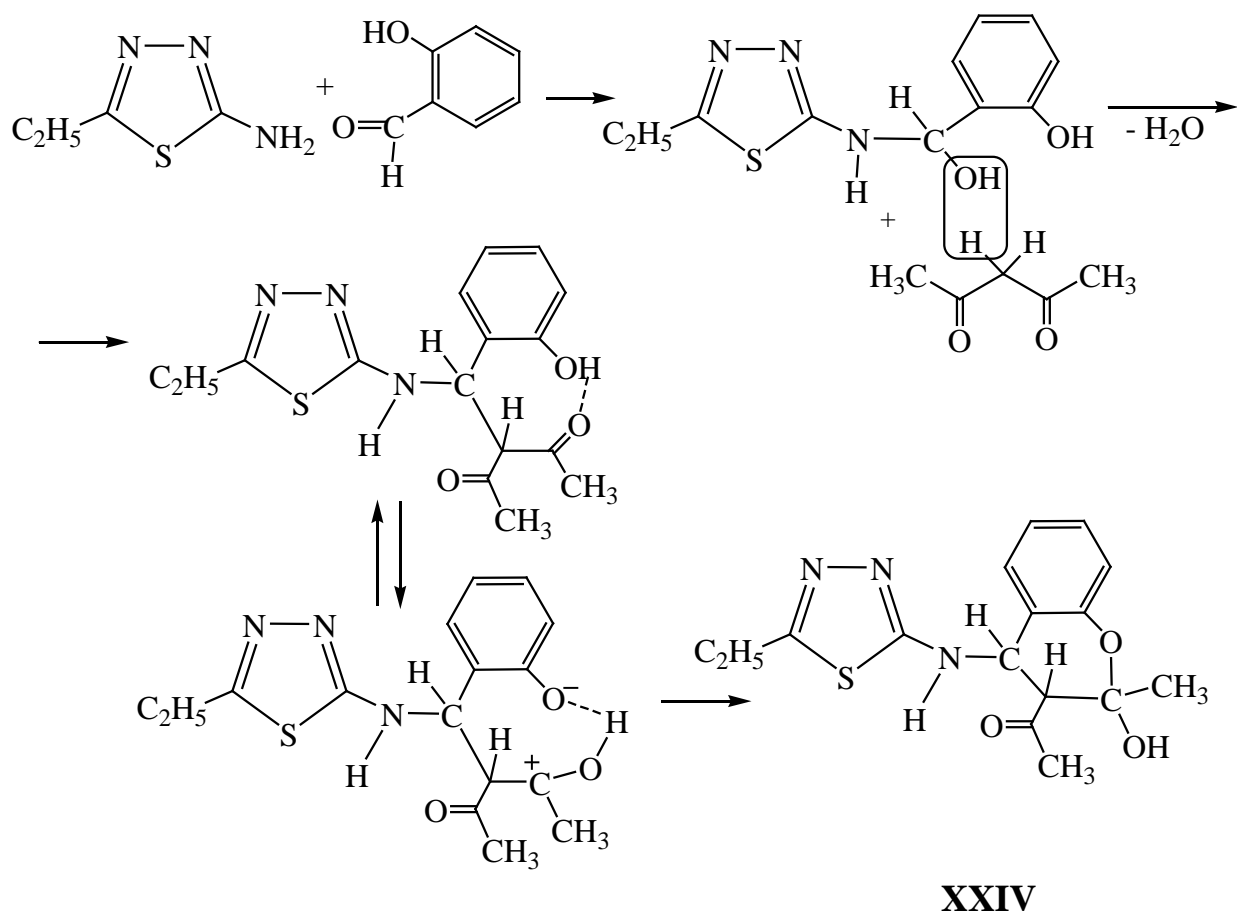


Схема 23

Анализ ИК спектров показал, что характеристическая полоса поглощения $\nu_{(OH)}$ проявляется при 3244 см^{-1} , $\nu_{(C-H)}$ от заместителей CH_3 и C_2H_5 зафиксированы 2928 см^{-1} , а валентные колебания $C-H$ связей ароматического ядра – при $2985-3000\text{ см}^{-1}$. Полоса валентных колебаний свободной

карбонильной группы $\nu_{(C=O)}$ ацетилацетонового фрагмента проявляется при 1702 см^{-1} , характеристические симметричные полосы поглощения $\nu_{s(C=N)}$ находятся при $1605\text{--}1610$ и $1455\text{--}1460\text{ см}^{-1}$, а $\nu_{as(C=N)}$ – при $1450\text{--}1460\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания фрагмента $N=C-N$ лиганда отмечены при 1556 см^{-1} , для сульфидной группы $\nu_{(C-S)}$ – при 912 см^{-1} [149]. Для полного суждения о строении соединения в твердом состоянии нами предпринято РСА.

Кристаллы $C_{16}H_{19}N_3O_3S$ (H_2L^{95}) моноклинные с параметрами элементарной ячейки: $a=12,969(2)$, $b=6,951(3)$, $c=18,906(4)\text{ Å}$, $\beta=106,16(2)^\circ$, $V=1637,0(1,5)\text{ Å}^3$, $Z=2$, пр.гр. $P2_1/n$. На рис. 26 и 27 представлены кристаллическая структура соединения H_2L^{95} и его проекция на плоскость xz . В табл. 27 приведены длины связей и валентные углы, в табл. 28 показаны отклонения атомов от “средних” плоскостей в структуре соединения.

Основу структуры монокристалла составляют centrosymmetric димеры, возникшие за счет образования межмолекулярных водородных связей между атомами водорода иминогруппы и кислорода карбонильной группы соседней молекулы. Эти димеры связаны друг с другом ММВС, между атомами водорода ОН-группы одного мономера и азота тиадиазольного кольца другого. Межатомные расстояния и валентные углы фениленового кольца (табл. 26) имеют значения длин связей и валентных углов, обычные для ароматических углеводородов. В структуре молекулы H_2L^{95} имеется как бы три циклических фрагмента: ароматическое кольцо салицилового альдегида (А), гетероциклическое кольцо остатка 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазола (Б), где тиадиазольный фрагмент имеет копланарное строение, что обусловлено образованием единой системы π -связей в гетероцикле, и наконец, второе шестичленное гетероциклическое кольцо (В) с тремя асимметрическими атомами углерода, которые находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Это не препятствует превращению цикла (В) в

кресловидную конфигурацию. О копланарности ароматического кольца А свидетельствуют значения отклонений от “средней” плоскости (табл. 28).

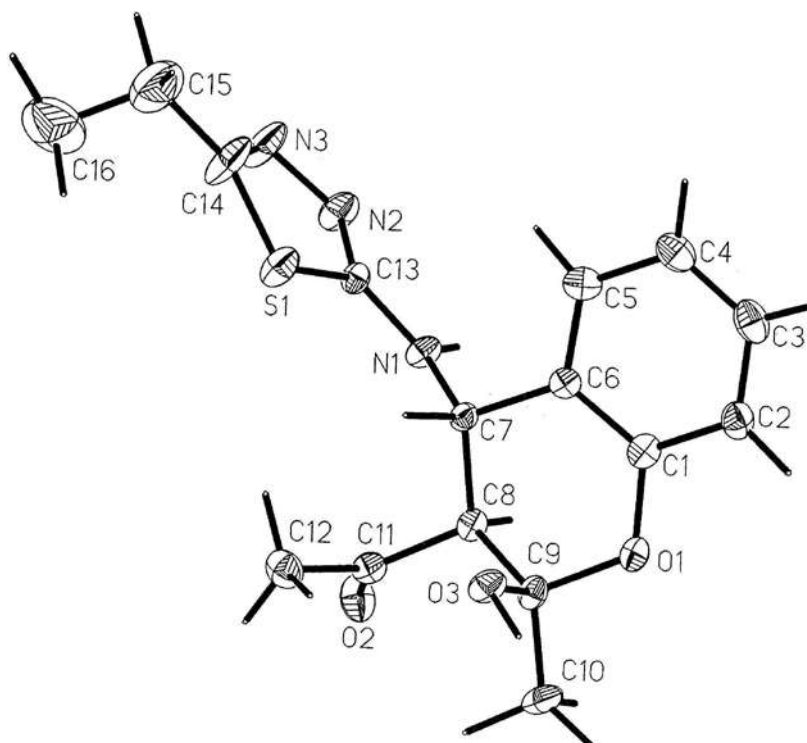


Рис. 27. Кристаллическая структура молекулы лиганда H_2L^{95} (XXIV).

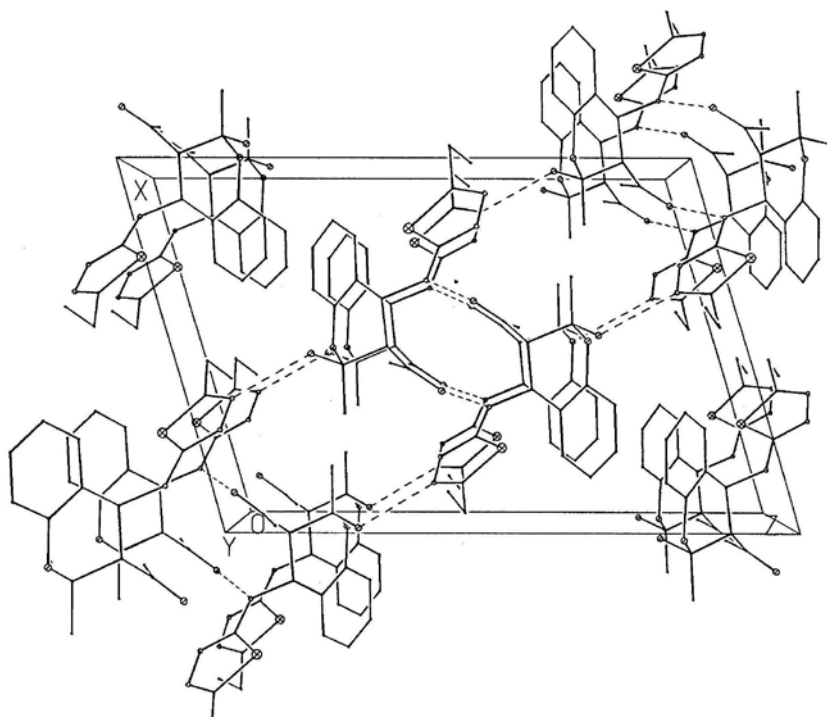


Рис. 28. Проекция кристаллической структуры лиганда H_2L^{95} (XXIV) на плоскость (xz) .

Таблица 27.

Длины связей и валентные углы в структуре лиганда H_2L^{95} (XXII)

Связь	d, Å	Связь	d, Å
S(1)–C(13)	1,720(8)	S(1)–C(14)	1,742(9)
O(1)–C(1)	1,382(9)	O(1)–C(9)	1,434(9)
O(2)–C(11)	1,21(1)	O(3)–C(9)	1,393(9)
N(1)–C(7)	1,464(8)	N(1)–C(13)	1,348(9)
N(1)–C(3)	1,36(1)	N(2)–C(13)	1,297(8)
N(3)–C(14)	1,28(1)	C(1)–C(2)	1,39(1)
C(1)–C(6)	1,388(9)	C(2)–C(3)	1,38(1)
C(3)–C(4)	1,37(1)	C(4)–C(5)	1,39(1)
C(5)–C(6)	1,40(1)	C(6)–C(7)	1,51(1)
C(7)–C(8)	1,54(1)	C(8)–C(9)	1,539(9)
C(8)–C(11)	1,52(1)	C(9)–C(10)	1,51(1)
C(11)–C(12)	1,49(1)	C(14)–C(15)	1,54(1)
C(15)–C(16)	1,47(2)		
Угол	w, град.	Угол	w, град.
C(13)S(1)C(14)	86,8(4)	C(1)O(1)C(9)	116,1(5)
C(7)N(1)C(13)	126,2(6)	N(3)N(2)C(13)	111,8(7)
N(2)N(3)C(14)	114,6(7)	O(1)C(1)C(2)	115,5(6)
O(1)C(1)C(6)	123,0(7)	C(2)C(1)C(6)	121,5(6)
C(1)C(2)C(3)	118,9(7)	C(2)C(3)C(4)	121,5(9)
C(3)C(4)C(5)	119,2(8)	C(4)C(5)C(6)	121,1(7)
C(1)C(6)C(5)	117,8(7)	C(1)C(6)C(7)	121,0(6)
C(5)C(6)C(7)	121,2(6)	N(1)C(7)C(6)	113,2(5)
N(1)C(7)C(8)	107,7(6)	C(6)C(7)C(8)	110,3(5)
C(7)C(8)C(9)	109,8(6)	C(7)C(8)C(11)	112,4(6)
C(9)C(8)C(11)	114,7(5)	O(1)C(9)O(3)	110,0(6)
O(1)C(9)C(8)	108,3(5)	O(3)C(9)C(8)	107,1(6)
O(1)C(9)C(10)	105,8(6)	O(3)C(9)C(10)	112,1(6)
C(8)C(9)C(10)	113,4(7)	O(2)C(11)C(8)	118,8(7)
O(2)C(11)C(12)	121,2(8)	C(8)C(11)C(12)	120,0(7)
S(1)C(13)N(1)	123,5(5)	S(1)C(13)N(2)	114,1(6)
N(1)C(13)N(2)	122,3(7)	S(1)C(14)N(3)	112,5(7)
S(1)C(14)C(15)	122,38(8)	N(3)C(14)C(15)	124,2(9)
C(14)C(15)C(16)	105,6(10)		

Таблица 28.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре H_2L^{95} (XII)

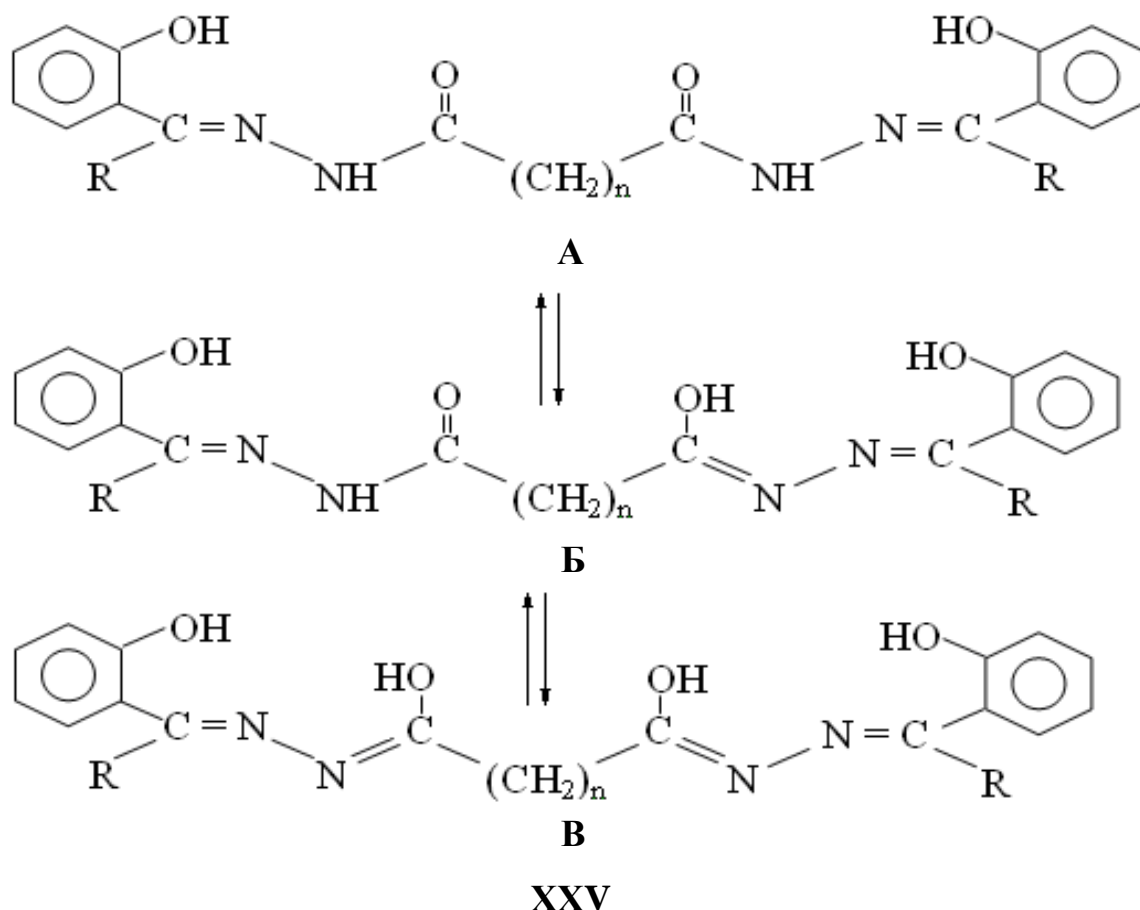
Атомы и их отклонение, Å							
S(1)	N(2)	N(3)	C(13)	C(14)	N(1)*	C(15)*	C(16)*
0,014	0,004	0,011	-0,012	-0,016	0,025	-0,238	1,108
O(1)	C(1)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	N(1) *	C(10)*
-0,147	0,039	0,084	-0,100	-0,641	0,124	-1,024	-0,323
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*	O(1)*
0,006	-0,001	-0,003	0,003	0,001	-0,006	-0,017	0,033
Примечание: * – атомы не вошедшие в расчет данной плоскости							

4.3.Строение и таутомерия дигидразонов ароматических орто-оксикарбонильных соединений

Как выше было отмечено, физико-химическое исследование тонкого строения комплексов переходных металлов представляет особый интерес для развития теоретических представлений координационной химии. Синтетические возможности этих соединений позволяют целенаправленно изменить лигандное окружение в комплексах, получая соединения с заданными физико-химическими, электронными и магнитными свойствами. Лиганды, способные координировать одновременно два металла вызывают большой интерес исследователей, потому что изучение магнитных и электрохимических свойств биядерных комплексных соединений с парамагнитными ионами открывают новые возможности развития теории электронных взаимодействий между координационными полиэдрами. Практическое значение этих соединений подчеркивается особой ролью комплексных соединений.

Авторами предпринято изучение ряда впервые синтезированных лигандов – продуктов конденсации *орто*-оксикарбонильных соединений (таких как салициловый альдегид и *орто*-оксиацетофенон) с диацилдигидразидами. Следует отметить, что каждая половина этих лигандов проявляют подобно гидразонам α -, β - или других дикарбонильных соединений триден-татность (с отщеплением или без отщепления двух протонов) замещающихся на ион M^{2+} . При этом в отличие от рассмотренных обычных ацил- или тиаацилгидразонов, эти лиганды способны образовать комплексные соединения моно-, гомо- и гетеробиядерной природы [145,151-153].

Взаимодействием спиртовых растворов *о*-оксиальдегидов и кетонов с дигидразидами алифатических кислот в соотношении 2:1 синтезированы новые лиганды (XXV) в которых два гидразонных фрагмента соединены посредством метиленовых мостиков различной длины или 1,4-фениленового радикала – в случае производной терефталевой кислоты [152,156,159]. В этих молекулах кажется два ацилгидразонных фрагменты ароматических *о*-окси-карбониллов соединены между собой посредством метиленовых мостиков различной длины, поэтому их можно рассматривать как “удвоенные” ацилгидразоны салицилового альдегида и/или 2-оксиацетофенона. Судя по строению, в зависимости от природы растворителя и pH реакционной среды эти лиганды могут вступать в реакцию комплексообразования в дикето- (А), кето-еноль- (Б) или бис-енольной (В) таутомерных формах [134,142-149]. Согласно данным элементного анализа и ИК спектроскопии (табл. 29), лиганды ($H_4L^{99}-H_4L^{106}$) в твердом состоянии имеют бис-кетонную форму (XXVA). В спектре ИК лигандов интенсивные полосы поглощения в области 1640-1700 и 1590-1610 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям таких функциональных групп, как амид I ($\nu_{C=O}$) и амид II ($\nu_{C=N} + \delta_{N-H}$). Широкая полоса поглощения в высокочастотной области (3000-3450 cm^{-1}), с несколькими максимумами отнесена нами к валентным колебаниям O–H-связи



***R* = *H*:** *n* = 0 (H_4L^{99}), 1 (H_4L^{100}), 2 (H_4L^{101}), 3 (H_4L^{102}), 4 (H_4L^{103}), 8 (H_4L^{104}), (CH_2)*n* = $-CH_2-CH(NH_2)-$ (H_4L^{105}), $-C_6H_4-$ (H_4L^{106}). ***R* = *CH*₃:** *n* = 0 (H_4L^{107}), 1 (H_4L^{108}), 2 (H_4L^{109}). ***R* = *H*;** (CH_2)*n* = $C_6H_4-COOC_2H_5$ (H_4L^{110}).

Схема 24

фенольного гидроксила и иминной части гидразида. Полоса поглощения при $1550-1567\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям амид $\Pi+\nu_{(C-O)}$ (фенольный). Анализ ИК спектров свидетельствует о том, что лиганды в твердом виде, главным образом, находятся в линейной дикетоформе с одновременным образованием ВМВС (рис. 29, табл. 29) [150,153].

Спектры ПМР лигандов (XXV) в растворе дейтерированной трифторуксусной кислоты также указывают на сохранение линейной дикето-формы (табл. 30, рис. 30, 31) [153]. Сигналы от протонов ОН-фенола, $H-C=N$, $N-H$ и C_6H_4 -групп лигандов резонируют в области слабых полей в виде синглетных

сигналов при δ 12,48-12,85; 8,40-8,48; 9,43-9,48 и мультиплета при δ 6,83-7,40 м.д., соответственно.

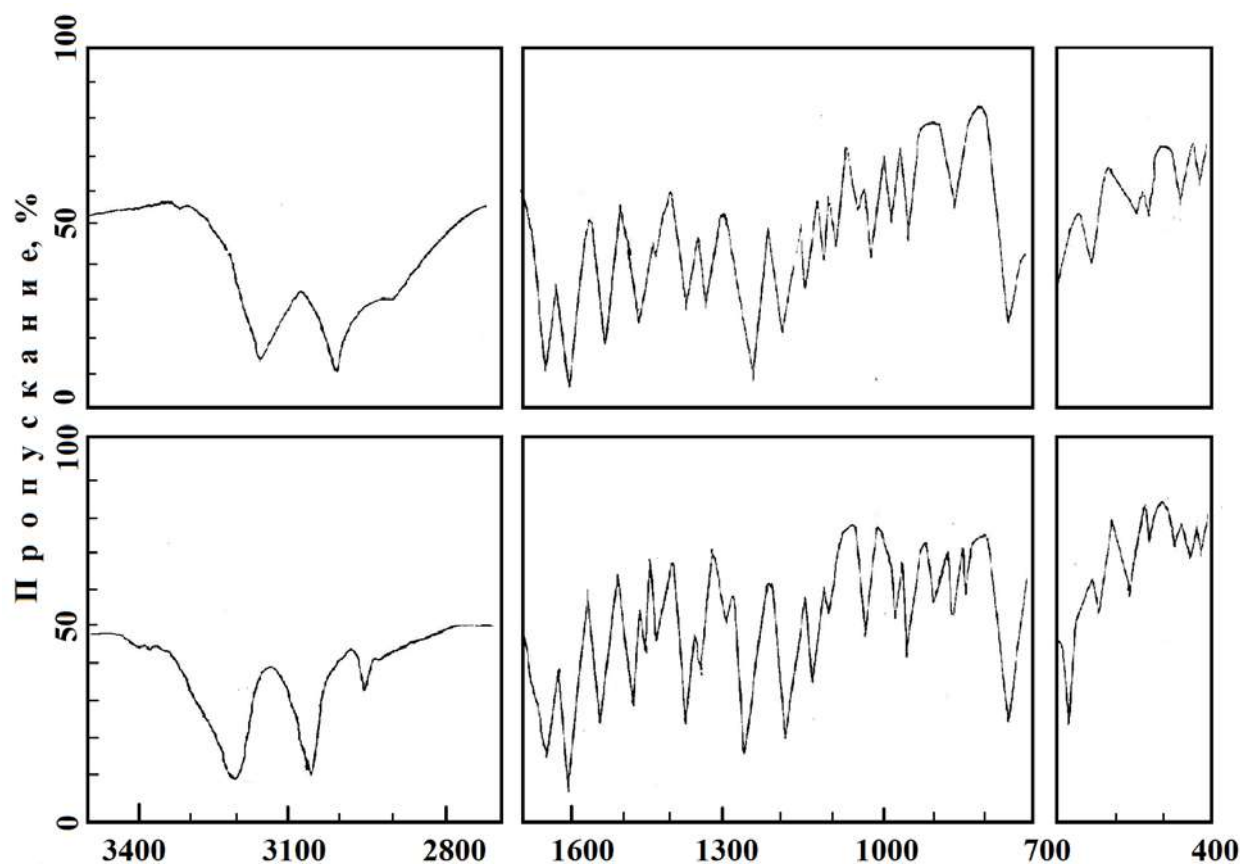


Рис. 29. ИК спектры лигандов H_4L^{102} – (а) и H_4L^{103} – (б) в прессованной таблетке KBr.

Как видно из табл. 30, рис. 30, 31 сигналы от протонов мостиковых $(CH_2)_n$ -звеньев зафиксированы в высокопольной области в интервале δ от 1,01 до 3,70 м.д. в виде синглета ($n=1$) или несколько уширенных сигналов в зависимости от количества $(CH_2)_n$ -звеньев. Если синглетный сигнал от двух протонов CH_2 -группы лиганда H_4L^{100} , под влиянием двух соседствующих амидных $C=O$ -групп резонирует при δ 3,70 м.д. (табл. 30, рис. 30, а), то триплетный сигнал от протонов двух CH_2 -групп лиганда H_4L^{101} с интенсивностью в четыре протона проявляется при δ 2,73 м.д. (табл. 30). Протоны мостиковых CH_2 -звеньев других лигандов обнаружены в спектрах ПМР также в виде отдельных мультиплетных сигналов или несколько уширенных сигналов

Таблица 29.

Отнесение частот валентных колебаний в ИК спектрах лигандов (H_4L^{99} – H_4L^{110}) строения XXIII, (cm^{-1})

Соединение	O – H	C = O	C = N	амид II+C–O	N=C–O	N – N	N – H
<i>дигидразоны салицилового альдегида</i>							
H_4L^{99}	3450	1645	1610	1560	1270	1036	3260-3180
H_4L^{100}	3500	1640	1600	1550	1230	1030	3200
H_4L^{101}	3480	1650	1605	1545	1265	1036	3210
H_4L^{102}	3470	1645	1590	1525	1255	1025	3200
H_4L^{103}	3490	1660	1605	1540	1270	1030	3190
H_4L^{104}	3460	1650	1602	1535	1270	1020	3220-3185
H_4L^{105}	3475	1655	1605	1560	1265	1020	3250-3195
H_4L^{106}							
<i>дигидразоны орто-оксиацетофенона</i>							
H_4L^{107}	3500	1645	1603	1565	1265	1036	3220
H_4L^{108}	3505	1640	1608	1567	1260	1032	3215
H_4L^{109}	3506	1645	1610	1550	1263	1033	3220
<i>продукт конденсации салицилового альдегида с моногидразидом терефталевой кислоты</i>							
H_2L^{110}	3510	1730, 1645	1610	1555	1265	1030	3220

различной интенсивности. Например, в спектре ПМР лиганда H_4L^{102} сигналы шести протонов трех метиленовых $(CH_2)_n$ -звеньев проявляются по-разному. Триплетный сигнал с интегральной интенсивностью в 4 протона при δ 2,43 м.д. соответствует протонам двух CH_2 -групп, связанных с амидными $C=O$ -функциями; а сигнал сложной мультиплетности при δ 1,92 м.д. – двум протонам центральной CH_2 -группы остатка глутаровой кислоты, так как в молекуле H_4L^{101} количество CH_2 -звеньев равен трем (табл. 30, рис. 30, б). Сигналы от 16 протонов октаметиленового мостика H_4L^{103} резонируют в виде трех отдельных уширенных сигналов с центрами при δ 1,02; 1,41; 2,24 м.д., с соотношением интенсивностей 8:4:4 в зависимости от пространственной удаленности их от соседних электроноакцепторных $C=O$ -групп. В спектре ПМР лиганда H_4L^{106} сигналы от протонов *para*-фениленового ядра $-(C_6H_4)-$ мостиковой терефталевой кислоты перекрываются с сигналами протонов двух ароматических колец салицилового альдегида (табл. 30) создавая сложный мультиплет.

Спектры ПМР лигандов H_4L^{107} - H_4L^{109} идентичны со спектрами лигандов H_4L^{99} - H_4L^{101} с одной небольшой разницей, что в спектре соединений H_4L^{107} - H_4L^{109} имеется синглетный сигнал в области сильного поля, которая резонирует при δ 2,24-2,25 м.д. Это обусловлено протонами CH_3 -группы *орто*-заместителя относительно карбонильной группы ацетофенона. Сигналы других протонов молекул последних мало отличаются по своим химическим сдвигам (табл. 30), при сравнении с сигналами протонов производных салицилового альдегида.

Однако, ПМР спектр лиганда H_4L^{110} несколько отличается по сравнению со спектрами ПМР других лигандов (H_4L^{99} - H_4L^{109}). Помимо взаимоподобных сигналов протонов различной природы, в области сильного поля спектра ПМР встречаются сигналы от протонов этильного радикала

Таблица 30.

Параметры спектров ПМР лигандов ($H_4L^{99}-H_4L^{109}$) строения XXIII, в растворе CF_3COOD (δ , м.д.)

Соединение	n	$CH_3-C=N$	$H-C=N$	C_6H_4	N – H	O – H	$(CH_2)_n$
<i>дигидразоны салицилового альдегида</i>							
H_4L^{99}	0	–	8,47	6,88м; 7,34м	9,43	12,55	–
H_4L^{100}	1	–	8,48	6,89м; 7,33м	9,44	12,54	3,70
H_4L^{101}	2	–	8,41	6,86м; 7,31м	9,46	12,55	2,73
H_4L^{102}	3	–	8,43	6,87м; 7,34м	9,45	12,58	1,92; 2,43
H_4L^{103}	4	–	8,40	6,85м; 7,31м	9,43	12,48	1,57; 2,33
H_4L^{104}	8	–	8,40	6,85м; 7,33м	9,44	12,72	1,02; 1,41; 2,24
H_2L^{105}	$CH_2-CH(NH_2)$	–	8,43	6,85м; 7,29м	9,45	12,64	3,30; 4,75
H_2L^{106}	$-(C_6H_4)-$	–	8,75	6,85м; 7,42м	9,86	12,85	6,96м; 7,40м
<i>дигидразоны орто-оксиацетофенона</i>							
H_2L^{107}	0	2,25	–	6,78м; 7,30м	9,47	12,48	–
H_2L^{108}	1	2,24	–	6,75м; 7,28м	9,45	12,50	3,68
H_2L^{109}	2	2,25	–	6,76м; 7,30м	9,45	12,49	2,74
<i>продукт конденсации салицилового альдегида с моногидразидом терефталевой кислоты</i>							
H_2L^{110}	$-(C_6H_4)-$	–	8,96	6,80м; 7,32м	9,85	12,88	6,90м; 7,38м

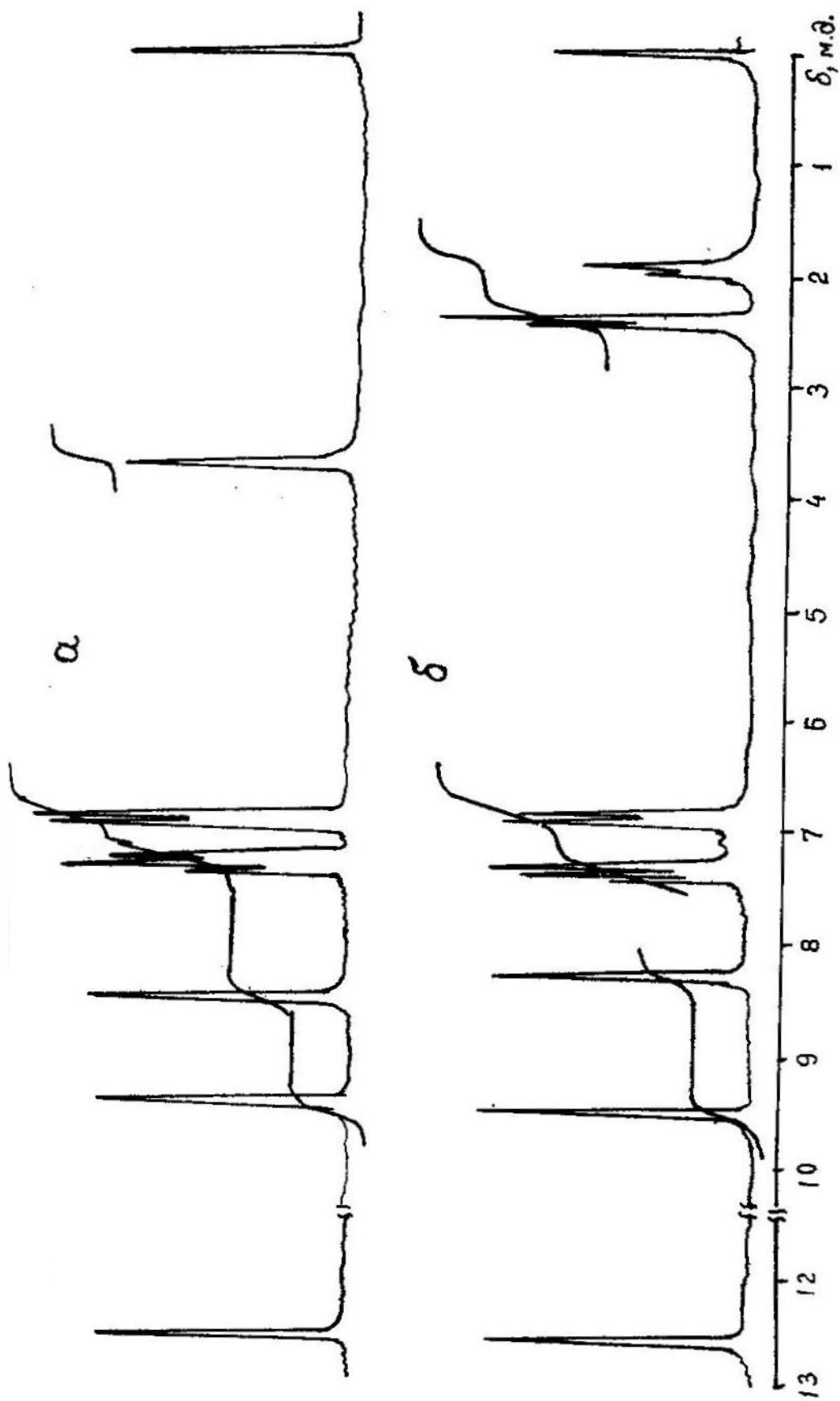


Рис. 30. Спектры ПМР лигандов строения (XXII) в растворе CF_3COOD : H_4L^{100} — (а), H_4L^{102} — (б)

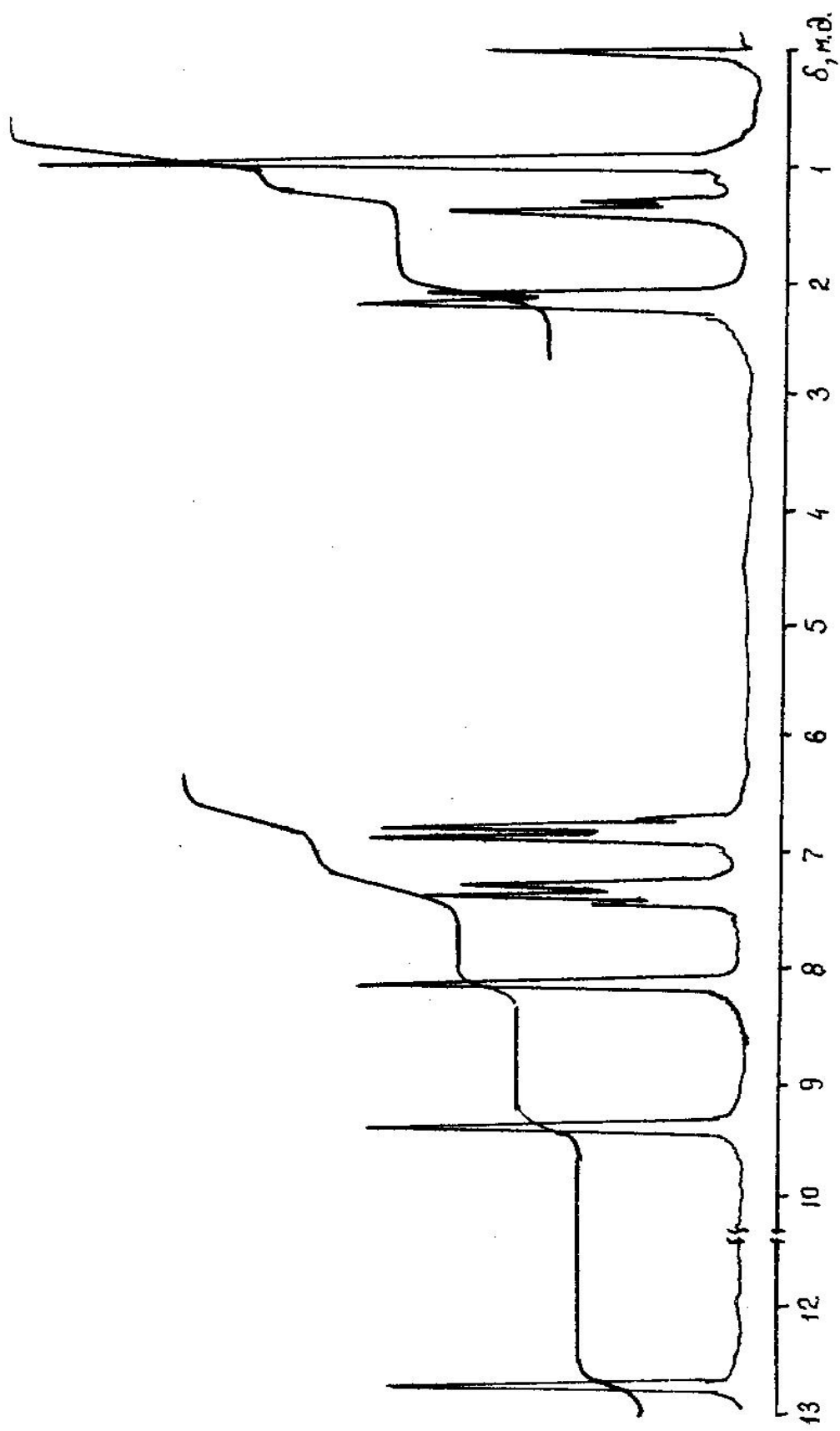


Рис. 31. Спектры ПМР лиганда H4L104 строения (XXII) в растворе CF_3COOD

сложноэфирной части молекулы. В случае лиганда H_2L^{110} три протона CH_3 -группы сложноэфирного фрагмента молекулы лиганда резонируют в виде триплета при δ 1,32 м.д., а сигнал протонов метиленовой части (CH_2) – в виде квадруплета отмечены при δ 4,09 м.д., соответственно. Этого следовало, и ожидать, так как при получении лиганда были использованы салициловый альдегид и моногидразид терефталевой кислоты, с целью синтеза тридентатного лиганда с одним координационным центром.

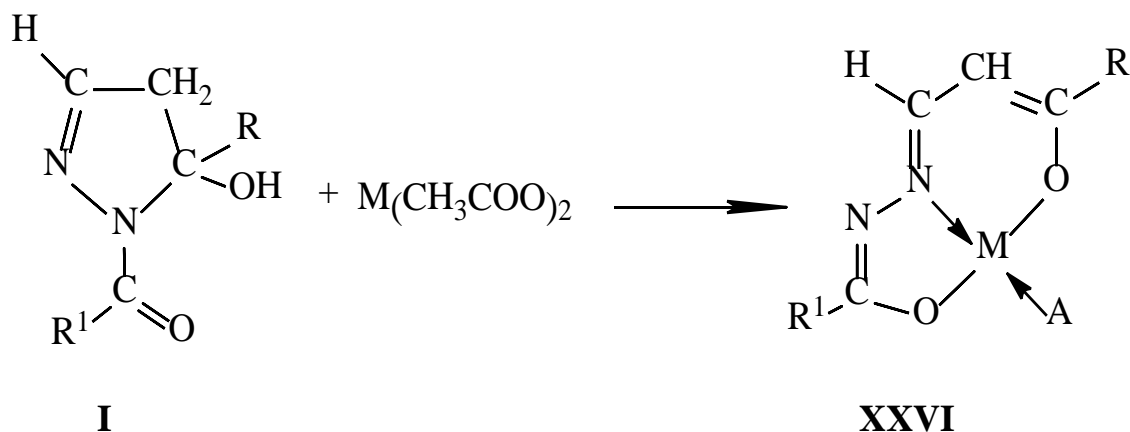
Таким образом, было показано, что конденсация *орто*-оксикарбонильных соединений с дигидрами дикарбоновых кислот может идти как в соотношении 2:1 – для синтеза сложных гексадентатных лигандов с двумя координационными центрами, так и в соотношении 1:1. В этом случае образуется лиганд с одним реакционным центром.

ГЛАВА V. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ КЕТОАЛЬДЕГИДОВ

5.1. Комплексные соединения производных β -кетоальдегидов

5.1.1. Комплексы никеля(II) и цинка(II) с производными формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида

Взаимодействием водно-аммиачного раствора ацетатов металлов со спиртовыми растворами эквимолярного количества лигандов H_2L синтезированы комплексы состава $ML \cdot NH_3$ ($M^{2+} = Ni, Zn$) [41,152,153]. По результатам ИК- и ПМР спектров комплексам плоском-квадратного пойкиэдра приписано следующее строение XXVI:



$R=R^1=C(\text{CH}_3)_3$ ($\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$). $M=\text{Ni(II)}$, $A=\text{NH}_3$: $R=C(\text{CH}_3)_3$, $R^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{NiL}^6 \cdot \text{NH}_3$), $4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ($\text{NiL}^7 \cdot \text{NH}_3$), $4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$), $R=R^1=\text{C}_6\text{H}_5$ $A=\text{NH}_3$, $M=\text{Ni(II)}$ ($\text{NiL}^{17} \cdot \text{NH}_3$), $A=\text{Py}$ ($\text{NiL}^{17} \cdot \text{Py}$); $R=R^1=\text{C}_6\text{H}_5$ $A=\text{NH}_3$, $M=\text{Zn(II)}$ ($\text{ZnL}^{17} \cdot \text{NH}_3$). $R=\text{C}_6\text{H}_5$, $R^1=4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $A=\text{Py}$ ($\text{NiL}^{18} \cdot \text{Py}$); $M=\text{Ni(II)}$, $R=4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $R^1=2-\text{OHC}_6\text{H}_4$, $A=\text{NH}_3$, ($\text{NiL}^{20} \cdot \text{NH}_3$),

Схема 25

Авторы отмечают, что аммиачные комплексы хорошо растворяются в органических растворителях и не растворимы в воде [24,25,28,31]. При растворении аммиачного комплекса никеля(II) $\text{NiL}^{17} \cdot \text{NH}_3$ в минимальном

количестве пиридина с последующим высаливанием гексаном или диэтиловым эфиром получен комплекс $\text{NiL}^{17}\cdot\text{Py}$ [37,38,61,152,153].

В ИК спектрах комплексов наблюдаются полосы поглощения в области 3375-3380, 3320-3330, 3240-3250 и 3150 см^{-1} , которые следует отнести к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы аммиака [35-37,41,56]. В ИК спектре комплекса $\text{ZnL}^{17}\cdot\text{NH}_3$, как и следовало ожидать, полосы поглощения в этой области отсутствуют и появляется полоса около 1600 см^{-1} , отнесенная к $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ пиридина. В спектрах ИК комплексов отсутствует полоса поглощения выше 1640 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы. В ИК спектрах всех комплексных соединений отмечается ряд полос поглощения средней и сильной интенсивности в областях 1580-1585, 1530-1540, 1470-1480, 1420-1430, 1395-1400 см^{-1} , обусловленных валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленного металлоциклов (рис. 32).

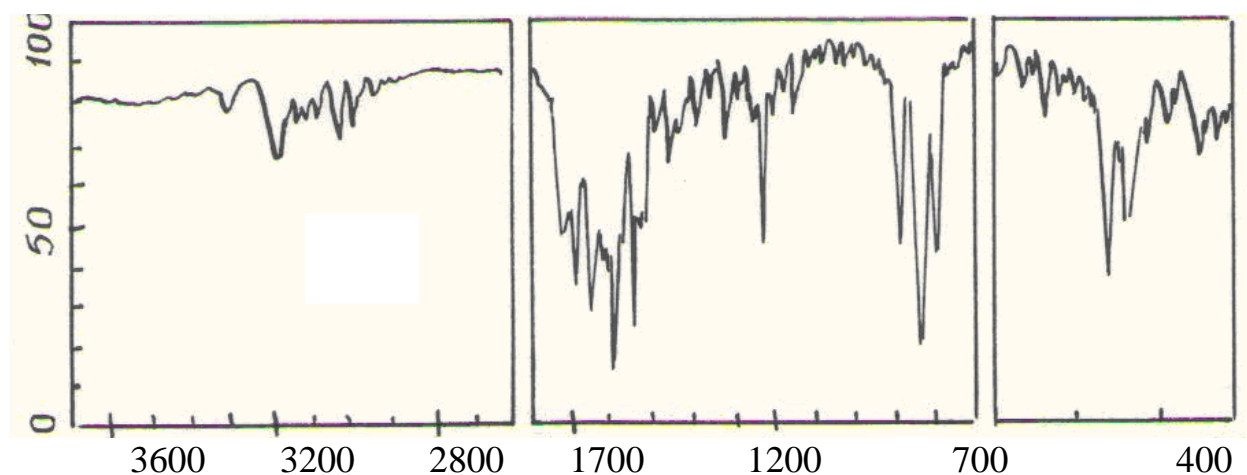


Рис. 32. ИК спектр комплексного соединения $\text{ZnL}^{17}\cdot\text{NH}_3$ (XXVI).

Частота валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ понижается на $15\text{-}25\text{ см}^{-1}$, в то же время значение частоты связи $\text{C}=\text{N}$ повышается на $5\text{-}10\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о координации через атомы кислорода [154-156]. Параметры спектров ПМР растворов в дейтерированном DMSO-d_6 комплексов Ni(II) приве-

дены в табл. 31. Было рассмотрено в качестве примера спектр ПМР комплексного соединения $\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$ (рис. 33 а, табл. 31). Синглетные сигналы при δ 0,96 и 2,02 м.д. относительной интенсивностью в девять и три протона относятся к протонам $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -группы и координированного аммиака, соответственно. Винильный протон шестичленного металлоцикла интенсивностью в один протон проявляется при δ 5,12 м.д. Отмечается также сигнал при δ 5,18 м.д., отнесенный к протону альдегидного фрагмента β -кетоальдегидной части молекулы лиганда. Несколько иначе проявляются сигналы протонов в ПМР спектрах соединений $\text{NiL}^7\cdot\text{NH}_3$ и $\text{NiL}^{10}\cdot\text{NH}_3$, содержащих $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - и NO_2 -заместители в бензольном ядре ароилгидразидного фрагмента. Сигналы протонов концевых групп в комплексе $\text{NiL}^7\cdot\text{NH}_3$ смещены в область сильных полей (рис. 33 в, табл. 31) по сравнению с сигналами протонов в комплексе $\text{NiL}^6\cdot\text{NH}_3$, что обусловлено введением электронодонорной группы – $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ в *пара*-положении бензольного ядра. Мультиплетные сигналы с центрами при δ 7,22 и 7,64 м.д. общей интенсивностью в пять протонов обусловлены протонами фенильного кольца гидразидного остатка. Введение же сильной электроноакцепторной NO_2 -группы в комплексе $\text{NiL}^{10}\cdot\text{NH}_3$ вызывает слабopольное смещение сигналов протонов в спектре (табл. 31), чего и следовало ожидать. В спектре ПМР соединения $\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$ (рис. 33 в, табл. 31) наблюдается заметное смещение сигналов протонов в область сильного поля [165]. Вероятно, это является следствием замены фенильного кольца ароилгидразидного остатка на *трет*-бутильную группу пивалоилгидразида с явно выраженным положительным индуктивным эффектом. Если рассматривать только синглетные сигналы равной интенсивности в девять протонов, то сигнал при δ 0,90 м.д. соответствует протонам $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -группы кетоальдегидного фрагмента. А пивалоилгидразидная $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -группа соседствует с α -оксизинным атомом

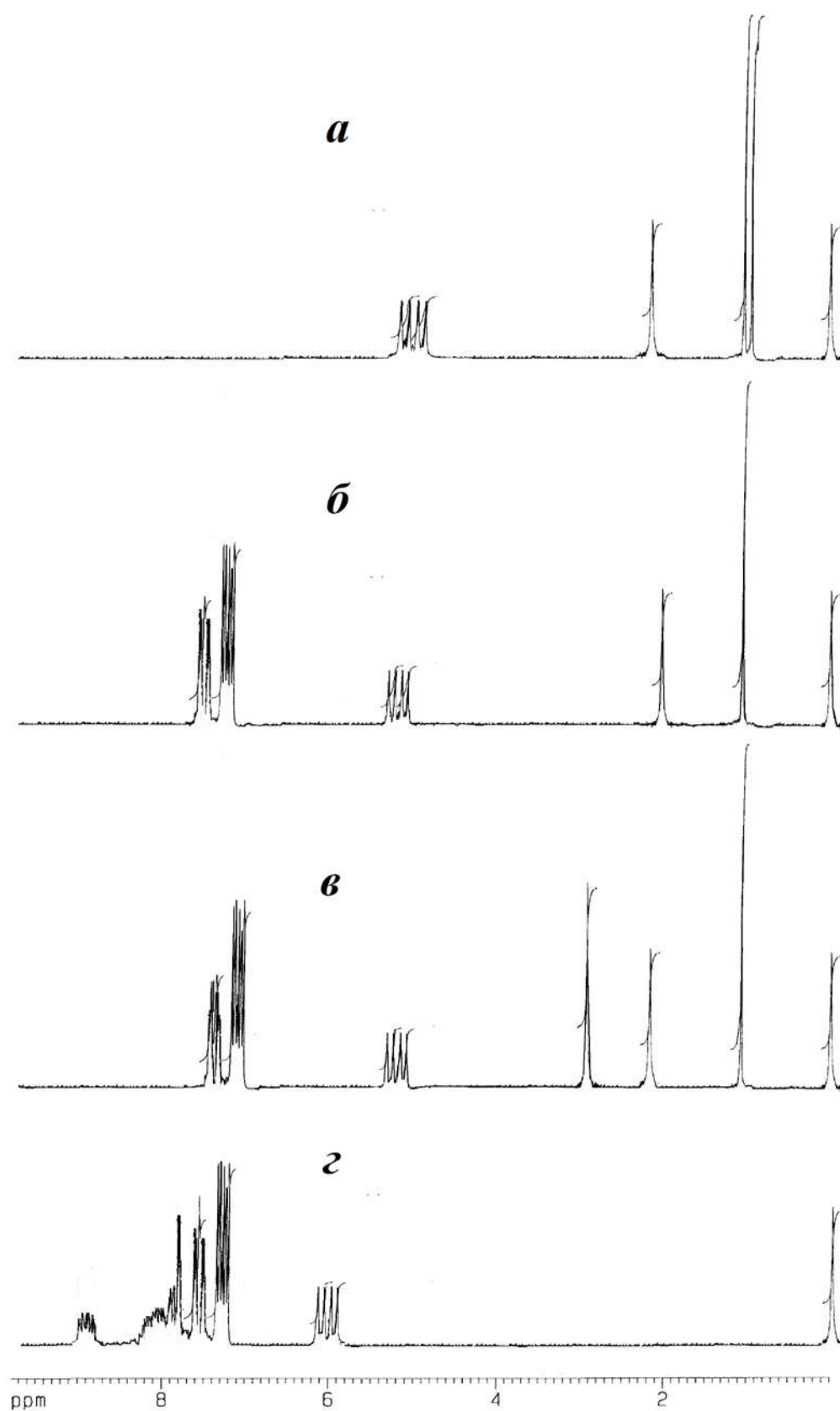


Рис. 33. Спектры ПМР комплексов никеля(II) (XXVI) в ДМСО- d_6 :
 $NiL^5 \cdot NH_3$ – (а), $NiL^6 \cdot NH_3$ – (б), $NiL^7 \cdot NH_3$ – (в), $NiL^{17} \cdot Py$ – (г).

Таблица 31.

Параметры спектров ПМР комплексов никеля(II) и цинка(II) в растворе ДМСО-d₆ (δ, м.д.)

Соединение	Сигналы протонов R		H -C=N	-CH=	Сигналы протонов R ¹	Сигналы протонов A
	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅				
NiL ⁵ ·NH ₃	0,90	—	5,04	4,98	0,96	2,08
NiL ⁶ ·NH ₃	0,96	—	5,18	5,12	7,22м; 7,64м	2,02
NiL ⁷ ·NH ₃	0,96	—	5,12	5,03	2,87; 7,06м; 7,50м	2,11
NiL ¹⁰ ·NH ₃	0,99	—	5,24	5,30	7,92м; 8,07м	— ^{a)}
NiL ¹⁷ ·NH ₃	—	7,29м; 7,66м ^{б)}	5,95	5,86	7,29м; 7,66м	— ^{a)}
NiL ¹⁷ ·Py	—	7,34м; 7,66м	6,04	5,98	7,34м; 7,66м	7,74м; 8,08м; 8,95м
ZnL ¹⁷ ·NH ₃	—	7,25м; 7,72м	6,38	5,32	7,25м; 7,72м; 7,95м	1,75
NiL ²⁰ ·NH ₃	—	7,25м; 7,48м ^{б)}	6,34	5,28	7,25м; 7,48м	1,86
Примечание: ^{a)} – Сигналы не наблюдаются из-за обмена координированного аммиака молекулами растворителя. ^{б)} – Сигналы протонов двух ароматических колец перекрываются, приведены центры сигналов.						

углерода, связанным с двумя электроотрицательными атомами азота и кислорода пятичленного металлоцикла. Следовательно, наблюдаемые сигналы протонов этого заместителя должны резонировать в области слабых полей (δ 0,98 м.д.), что и на самом деле зафиксировано. В спектре ПМР комплексного соединения $\text{NiL}^5\cdot\text{Py}$ зафиксировано некоторое смещение сигналов концевых протонов в область слабого поля по сравнению со спектром ПМР аммиачного комплекса $\text{NiL}^{17}\cdot\text{NH}_3$. Это указывает на образование дативной связи $\text{Ni}\rightarrow\text{Py}$ типа d– π между d-электронами центрального иона и π -орбиталями координированной молекулы пиридина (рис. 33 г, табл. 31) [109,110].

Для однозначного подтверждения сделанных выводов о плоско-квадратном строении комплекса по результатам ИК- и ПМР спектроскопии комплексов никеля(II), перекристаллизацией из смеси метанола и хлороформа авторами были выращены монокристаллы $\text{NiL}^{18}\cdot\text{NH}_3$ на основе *пара*-метилбензоилгидразона бензоилуксусного альдегида и пиридина [27,28,30,153]. Рентгеноструктурное исследование было проведено на автоматическом дифрактометре “*Xcalibur, Oxford Diffraction*” ($\lambda=1.5418$ Å CuK α -излучение, графитовый монохроматор ω -сканирование). Кристаллы $\text{NiC}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ комплекса $\text{NiL}^{18}\cdot\text{Py}$ являются триклинными с параметрами элементарной ячейки: $a=9,3151(9)$, $b=10,5675(11)$, $c=11,9266(7)$, $\alpha=112,030(7)$, $\beta=92,227(6)$, $\gamma=115,341(10)^\circ$, $V=955,33(17)$ Å³, $Z=2$, пр.гр. P-1.

Дважды депротонированный остаток лиганда H_2L^{18} координирован атомом никеля через два атома кислорода и атом азота гидразонной части молекулы. Четвертое место в плоском квадрате занимает донорная молекула пиридина (рис. 34). 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 (рис. 34, табл. 52) близки к найденным в координационном полиэдре комплексов в изоструктурных комплексах никеля с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [36,37,49,60,61,106], с бензоилгидразоном метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [36,152-160] и с бензоилгидразоном трифторацетилацетона [36,92,121,155,

158-163]. 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) ($95,76(12)^\circ$) и N(1)NiO(2) ($83,76(13)^\circ$) объясняется, на наш взгляд, наличием и размерами сопряженных пяти- и шестичленного металлоциклов вокруг иона-комплексообразователя (табл. 32), что хорошо согласуется с данными в работах [155-157,159-163]. Атомы координированного полиэдра NiO(1)O(2)N(1)N(3) лежат в одной плоскости с точностью $\pm 0,2$ 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 (табл. 33).

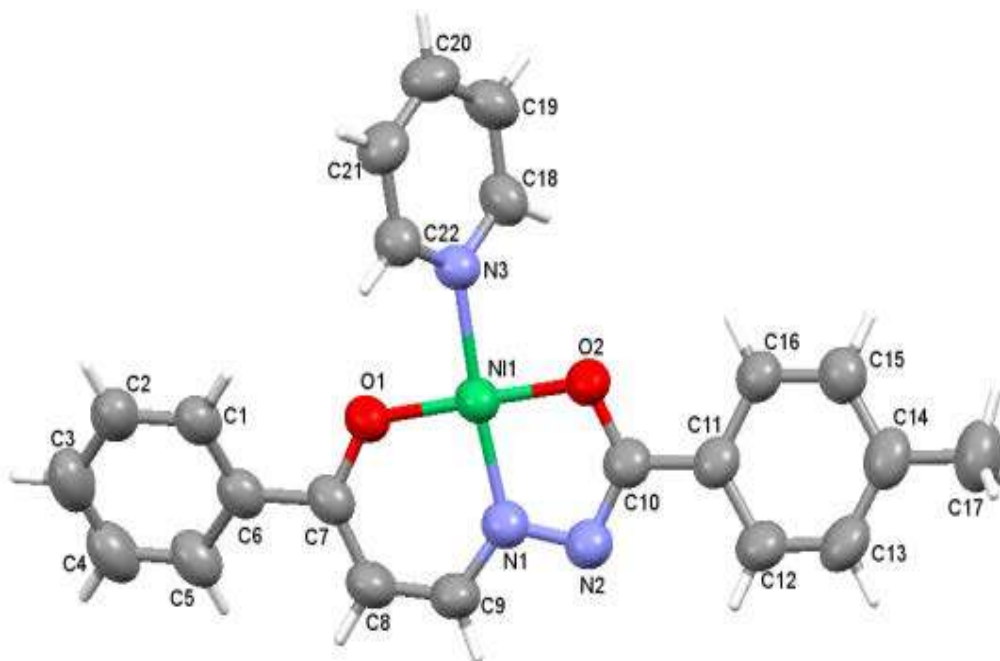


Рис. 34. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) NiL¹⁸·Py на основе *n*-метилбензоилгидразона бензоилуксусного альдегида и пиридина.

Упаковка структурных единиц в кристалле молекулы NiL¹⁸·Py показана на рис. 35. Один из атомов водорода координированной молекулы пиридина участвует в образовании водородной связи: внутримолекулярной (ВМВС) C(18)–H(18)···O(2) 2,937(4) Å и межмолекулярной (ММВС) C(18)–H(18)···N(2) 3,437(4) Å, которая приводит к образованию centrosymmetric димера. Молекулы расположены по центрированному мотиву таким

Таблица 32.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса $\text{NiL}^{18} \cdot \text{NH}_3$ на основе пара-метилбензоилгидразона бензоилуксусного альдегида и пиридина.

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ni(1) – O(1)	1.826(2)	C(5) – C(6)	1.395(6)
Ni(1) – O(2)	1.835(2)	C(6) – C(7)	1.485(5)
Ni(1) – N(1)	1.823(3)	C(7) – C(8)	1.372(5)
Ni(1) – N(3)	1.926(3)	C(8) – C(9)	1.391(5)
O(1) – C(7)	1.306(5)	C(10) – C(11)	1.469(5)
O(2) – C(10)	1.314(4)	C(11) – C(12)	1.389(5)
N(1) – N(2)	1.400(4)	C(11) – C(16)	1.392(6)
N(1) – C(9)	1.309(5)	C(12) – C(13)	1.377(6)
N(2) – C(10)	1.312(5)	C(13) – C(14)	1.383(6)
N(3) – C(18)	1.331(5)	C(14) – C(15)	1.386(6)
N(3) – C(22)	1.337(4)	C(14) – C(17)	1.509(6)
C(1) – C(2)	1.375(6)	C(15) – C(16)	1.381(6)
C(1) – C(6)	1.398(5)	C(18) – C(19)	1.376(6)
C(2) – C(3)	1.384(7)	C(19) – C(20)	1.384(5)
C(3) – C(4)	1.384(6)	C(20) – C(21)	1.360(6)
C(4) – C(5)	1.371(6)	C(21) – C(22)	1.378(5)
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1	2	3	4
O(1) – Ni(1) – O(2)	179.52(10)	O(1) – C(7) – C(6)	114.6(3)
O(1) – Ni(1) – N(1)	95.76(12)	O(1) – C(7) – C(8)	124.1(4)
O(1) – Ni(1) – N(3)	89.27(11)	C(6) – C(7) – C(8)	121.3(4)
O(2) – Ni(1) – N(1)	83.76(13)	C(7) – C(8) – C(9)	124.4(4)
O(2) – Ni(1) – N(3)	91.21(12)	N(1) – C(9) – C(8)	123.0(3)
N(1) – Ni(1) – N(3)	174.55(14)	O(2) – C(10) – N(2)	122.0(3)
Ni(1) – O(1) – C(7)	126.0(2)	O(2) – C(10) – C(11)	118.3(3)
Ni(1) – O(2) – C(10)	111.0(2)	N(2) – C(10) – C(11)	119.7(3)
Ni(1) – N(1) – N(2)	115.6(2)	C(10) – C(11) – C(12)	121.8(4)
Ni(1) – N(1) – C(9)	126.6(2)	C(10) – C(11) – C(16)	120.4(3)

Продолжение таблицы 32.

1	2	3	4
N(2) – N(1) – C(9)	117.8(3)	C(12) – C(11) – C(16)	117.8(3)
N(1) – N(2) – C(10)	107.6(3)	C(11) – C(12) – C(13)	121.0(4)
Ni(1) – N(3) – C(18)	121.9(2)	C(12) – C(13) – C(14)	121.7(4)
Ni(1) – N(3) – C(22)	119.7(3)	C(13) – C(14) – C(15)	117.3(4)
C(18)–N(3)–C(22)	118.3(3)	C(13) – C(14) – C(17)	121.6(4)
C(2) – C(1) – C(6)	120.8(4)	C(15) – C(14) – C(17)	121.1(4)
C(1) – C(2) – C(3)	120.2(4)	C(14) – C(15) – C(16)	121.8(4)
C(2) – C(3) – C(4)	119.8(5)	C(11) – C(16) – C(15)	120.6(4)
C(3) – C(4) – C(5)	119.9(5)	N(3) – C(18) – C(19)	122.0(3)
C(4) – C(5) – C(6)	121.4(4)	C(18) – C(19) – C(20)	119.5(4)
C(1) – C(6) – C(5)	118.0(4)	C(19) – C(20) – C(21)	118.4(4)
C(1) – C(6) – C(7)	120.2(4)	C(20) – C(21) – C(22)	119.3(3)
C(5) – C(6) – C(7)	121.8(3)	N(3) – C(22) – C(21)	122.5(4)

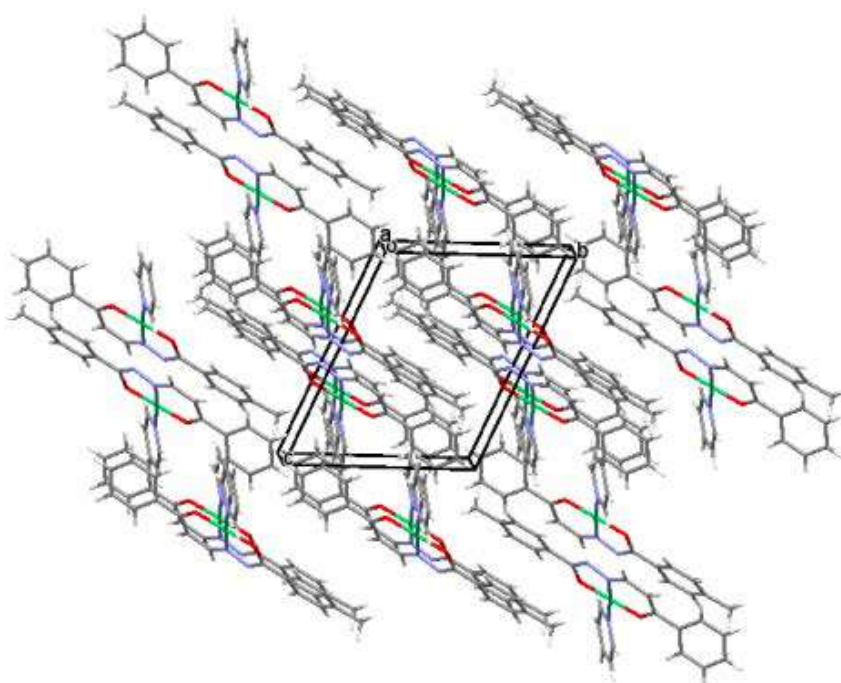


Рис. 35. Проекция кристаллической упаковки молекул NiL¹⁸·Py на ab.

Таблица 53.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре $\text{NiL}^{18} \cdot \text{NH}_3$

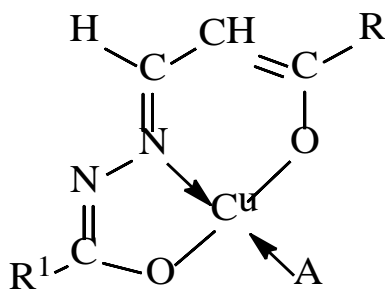
Атом и его отклонение, Å									
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*	O(1)*	C(8)*	C(9)*
-0.0076	0.0048	0.0026	-0.0070	0.0041	0.0032	0.0092	-0.5083	0.5332	0.5633
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(10)*	C(17)*	N(2)*	O(2)*
0.0037	-0.0018	-0.0034	0.0067	-0.0049	-0.0003	0.0461	0.0322	-0.1201	0.2799
N(3)	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.

образом, что 5- и 6-членные металлоциклы образуют друг с другом псевдостопки. В молекуле имеется ещё одна ВМВС $\text{C}(18)\text{--H}(18)\cdots\text{O}(1)$ 2,861(3) Å, величина валентного угла которого равна $104,3^\circ$. Длины связей для этого фрагмента $\text{C}(22)\text{--H}(22)$ и $\text{H}(22)\cdots\text{O}(1)$ равны соответственно, 0,93 и 2,48 Å.

5.1.2. Комплексы меди(II) с ацил- и ароилгидразами формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида

Комплексные соединения меди(II) с лигандами H_2L синтезированы аналогично комплексам никеля(II) [41,157,165]:



XXVII

$\text{R}=\text{R}^1=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$). $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{A}=\text{NH}_3$, $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{CuL}^6 \cdot \text{NH}_3$), 4- $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ($\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$), 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{CuL}^{10} \cdot \text{NH}_3$), $\text{R}=\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{A}=\text{NH}_3$, ($\text{CuL}^{17} \cdot \text{NH}_3$)

Схема 26

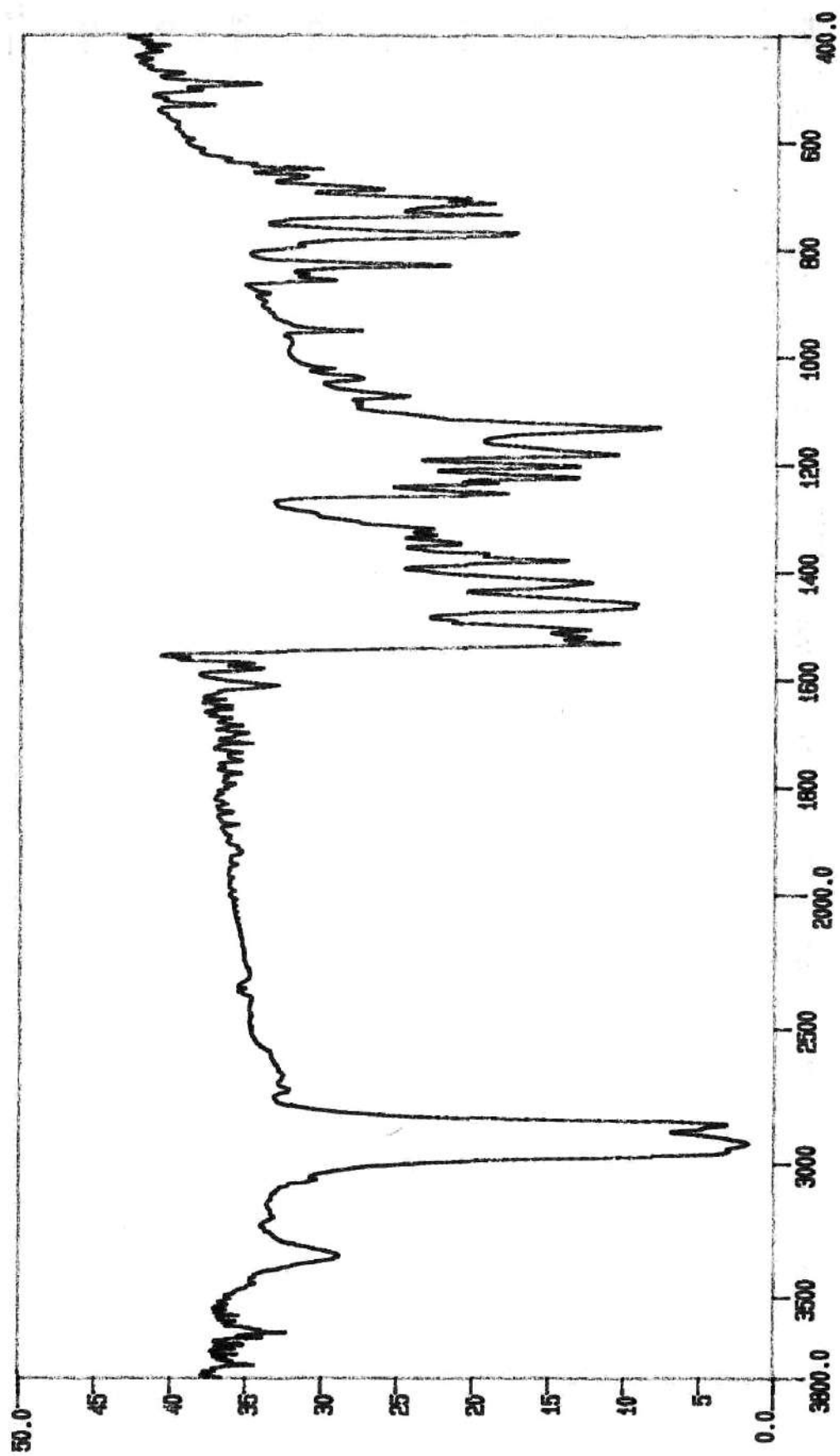


Рис. 36. Спектр ИК комплексного соединения $\text{CuL}^6\cdot\text{NH}_3$ (XXVII).

Полная идентичность спектров ИК комплексных соединений никеля(II) и меди(II) (рис. 36), а также результаты элементного анализа позволило приписать им следующее строение XXVII. Установлено, что полученные комплексы имеют эффективный магнитный момент равный 1,73-1,74 М.Б., рассчитанный по формуле $\mu_{\text{эфф.}} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$ который практически не зависит от температуры. В твердых поликристаллических образцах этих комплексов отсутствуют линии “запрещенных” переходов в низких полях при $H \cong 1700$ э. Эти показатели магнитных моментов свидетельствуют о том, что все молекулы комплексов являются мономерными и между ними нет антиферромагнитного обменного взаимодействия [37,60,164-173]. Влияние заместителей гидразоного фрагмента на электронные свойства комплексов меди(II) было изучено методом ЭПР в растворе толуола или хлороформа при комнатной температуре.

Исследованные нами комплексы (XXVII) в растворах имеют изотропные спектры ЭПР, аналогичные ранее изученным соединениям [36,37,60,164,168] и характерны для мооядерных комплексов меди(II). Например, спектр ЭПР комплексного соединения $\text{CuL}^6 \cdot \text{NH}_3$ имеет четыре линии СТС с различной шириной и интенсивностью (рис. 37 а), представляет собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}}=3/2$). Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационного узла меди(II) с *транс*-расположенными атомами $[\text{N}_2\text{O}_2]$ [37,60,167,169-172]. Различная ширина линий СТС для проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннелля, параметры которых приведены в табл. 9. Спектры всех комплексных соединений меди(II) описываются изотропным спин-гамильтонианом (СГ) вида (4):

$$\hat{H} = g \cdot \beta \cdot H_o \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle I_{\text{Cu}} \cdot S + a_{\text{Nj}} I_{\text{Nj}} \cdot S \quad (4)$$

здесь 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 $g=2,002322$), β – 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 меди(II) описывается следующим уравнением (5) [37,167,169]:

$$H = \alpha + \beta \cdot m_i + \gamma \cdot m_i^2 \quad (5)$$

где m_i – проекция ядерного спина атома меди по направлению внешнего магнитного поля, α , β , γ – коэффициенты, обусловленные различными вкладами в релаксационные механизмы.

В изученных соединениях меди(II) неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали типа B_{1g} .

$$\varphi_{B_{1g}} = \alpha \cdot d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha' \cdot (\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2} \quad (6)$$

где α^2 и $(\alpha')^2$ – коэффициенты при атомных орбиталях меди ($d_{x^2-y^2}$) и атомов лигандов (σ_i), соответственно. Семантическое значение коэффициента α в уравнении (6) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали $|d_{x^2-y^2}\rangle$. Тогда величина $(\alpha')^2$, естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лигандов. Если α^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 α и α' связаны друг с другом уравнением нормировки (7):

$$\alpha^2 + (\alpha')^2 - 2 \alpha \cdot \alpha' \cdot S = 1 \quad (7)$$

где S – интеграл перекрывания. Энергия изотропного сверхтонового взаимодействия неспаренного электрона с ядрами лиганда выражена уравнением (8) [37,155,156]:

$$\langle a_N \rangle = \frac{4}{9} \pi \cdot \gamma_N \cdot \beta_0 \cdot \beta_N (\alpha^1)^2 |\rho_N(0)|^2 S_Z \cdot I_Z \quad (8)$$

здесь γ_N – гиромагнитное отношение атома азота, β_0 – магнетон Бора, β_N – ядерный магнетон, $\rho_N(0)$ – плотность 2S-орбитали на ядре атома азота. Необходимо отметить, что при $(\alpha')^2=0$ неспаренный электрон не находится хотя-бы частично на атомах лигандов и ДСТС исчезает (рис. 35 табл. 32). Согласно теории, константа расщепления от атома азота хелатирующего лиганда должна быть в два раза больше константы расщепления от атома азота аммиака. Плохое разрешение ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота (рис. 37 а, табл. 34), по-видимому, объясняется сильным уширением линий ДСТС под влиянием объемных заместителей с большей электроотрицательностью, соседствующего с металлоциклом иона меди(II) [37,167-172]. Справедливости ради, следует отметить, что для соединений с N₂O₂-транс строением координационной сферы ДСТС от атомов азота и водорода разрешается не во всех случаях (сравните рис. 37 а и рис. 37 б) [37,115,167].

Таблица 34.

Параметры спектров ЭПР комплексных соединений меди(II)
в растворе толуола при комнатной температуре

Соединение	$\langle g \rangle, \pm 0,0001$	$a_{Cu}, \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	α^2
CuL ⁵ ·NH ₃	2,0948	0,0090	0,80
CuL ⁶ ·NH ₃	2,0940	0,0088	0,80
CuL ⁷ ·NH ₃	2,0947	0,0089	0,81
CuL ¹⁰ ·NH ₃	2,0945	0,0087	0,78
CuL ¹⁷ ·NH ₃	2,0949	0,0087	0,81
CuL ¹⁷ ·Py	2,0887	0,0088	0,77

Уменьшение g-фактора и степени ковалентности (α^2) в спектре комплекса CuL²⁵·Py по сравнению с аммиачным аналогом следует объяснить большей

электроотрицательностью пиридина по сравнению с аммиаком. За счет большой делокализации неспаренного электрона меди(II) его плотность на орбитали $|x^2-y^2\rangle$ уменьшается и, соответственно понижается значение g-фактора, хотя это не влияет на константу СТС.

Анализом спектров ЭПР авторы показали (табл. 34), что введение электронодонорных или электроноакцепторных групп в *пара*-положении бензольного ядра гидразидного фрагмента молекулы лиганда заметно влияет на характер спектра ЭПР. Возможна делокализация неспаренного электрона на атомах лигандов не только через σ -связи но и по π -связям, в частности по π -орбиталям пиридина и d-электронами центрального атома-комплексобразователя, что свидетельствует о наличии дативной связи между $\text{Cu} \rightarrow \text{Py}$ d- π -типа, аналогично комплексным соединениям никеля(II) [37,41,156,165,172]. При переходе от неполярных растворителей к сильнополярным, таким как Py, ДМСО, ДМФА приводит к изменениям в спектре ЭПР растворов при комнатной температуре. Наблюдается увеличение g-фактора и уменьшение константы СТС от атомов меди для комплексного соединения $\text{CuL}^{17}\cdot\text{Py}$ в растворе пиридина, со смещением спектра в области слабых полей (рис. 37, б), разрешение ДСТС от двух атомов азота, если таковые имеются, сначала ухудшается, а затем исчезает. Такие изменения вида и параметров спектра ЭПР вызвано изменением полиэдра комплекса за счет дополнительной координации молекулы растворителя. Сначала происходит присоединение молекулы растворителя в пятое положение иона меди(II), а затем в шестое аксиальное положение и координационная сфера центрального иона меняется из плоско-квадратной в тетрагонально-пирамидальную, а затем в октаэдрическую, что выражается в увеличении g-фактора и уменьшении константы СТС [37,60,167,169].

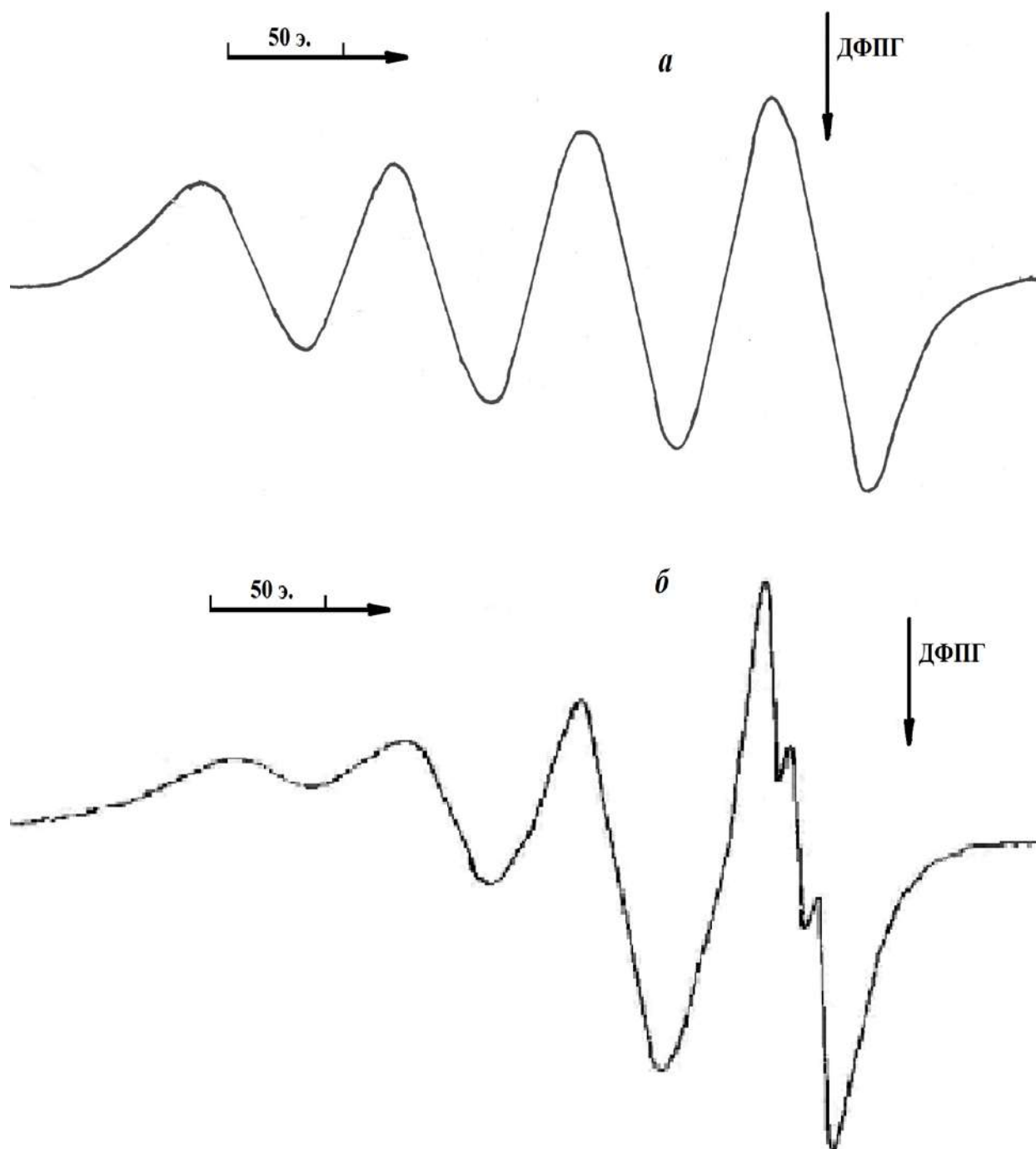
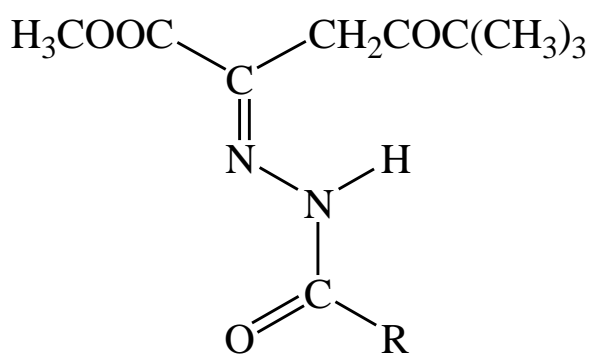


Рис. 37. Спектр ЭПР комплексных соединений (VIII): $\text{CuL}^6 \cdot \text{NH}_3$ на основе бензоилгидразона формилпинаколина в растворе толуола – (а), $\text{CuL}^{17} \cdot \text{NH}_3$ на основе бензоилгидразона бензоилуксусного альдегида в растворе пиридина – (б) при 293 К.

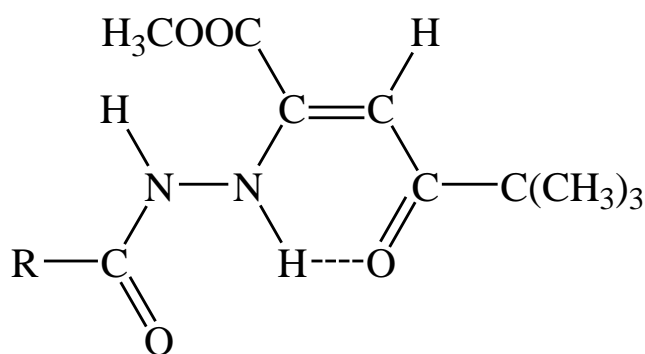
Таким образом, в результате проведенных ИК-, ПМР спектроскопических исследований установлено, что лиганды преимущественно существуют в циклической форме. При комплексообразовании происходит раскрытие пиразолинового цикла и дважды депротонированный остаток лиганда координируется в линейной форме с образованием пяти- и шестичленного металлоциклов. Природа заместителей в *пара*-положении бензольного кольца бензгидразидного фрагмента влияет на электронное строение комплексов, что установлено ПМР спектроскопией для комплексов никеля(II) и цинка(II), а методом ЭПР – для соединений меди(II). На основе изучения спектров ЭПР для комплексов меди(II) в среде различных растворителей, отличающихся по своим донорным свойствам и полярности авторы установили, что при увеличении донорных свойств растворителей происходит аддуктообразование комплекса с молекулами растворителя, с изменением конфигурации металл-хелата от плоско-квадратного до октаэдрического через квадратно-пирамидальное окружение иона-комплексообразователя [34,36,37,60,167,170,172]. Также, авторами выявлено наличие дативной связи $M \rightarrow Ru$, как в случае комплексов Ni(II), так и для соединений Cu(II) между d-электронами центрального иона и π -орбиталями пиридина [28,159,168,173].

5.2. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с ацил- и ароилгидразонами эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты

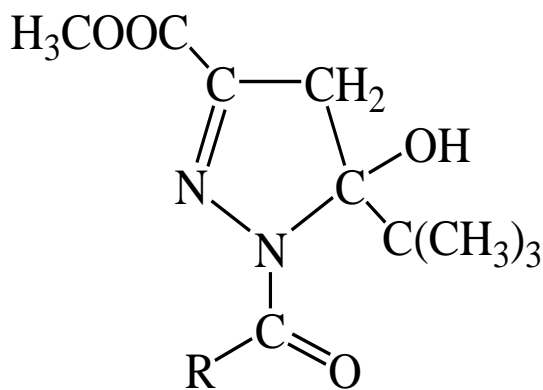
В настоящем разделе обсуждается изучение строения и свойств комплексных соединений, полученных на основе органических лигандов – продуктов конденсации метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с гидразидами алифатических и ароматических кислот:



IX А



IX Б



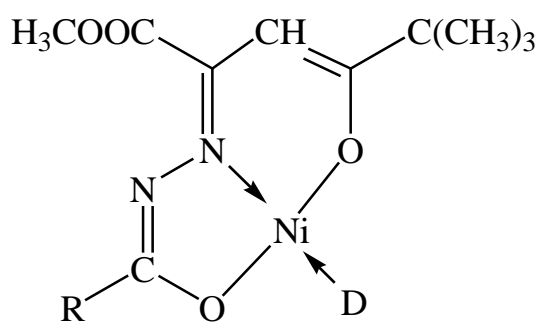
IX В

5.2.1. Комплексы никеля(II) с ацил- и ароилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты

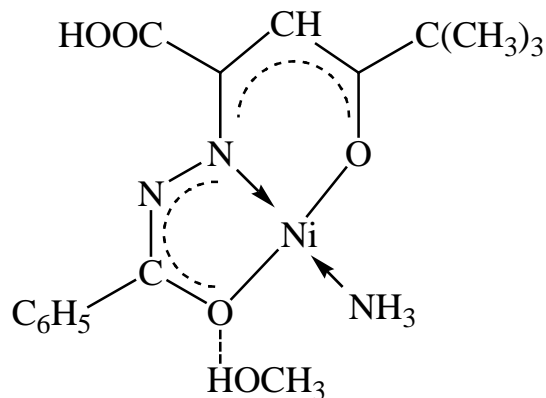
Производные ацилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа кетоэфиров зарекомендовали себя как перспективные объекты с точки

зрения изучения прототропных, кольчато-цепных и кольчато-кольчатых равновесий. Это обусловило выбор ацилгидразинов в качестве нуклеофилов в рассматриваемой работе, что было частично обсуждено в [60,174].

При добавлении водно-аммиачного раствора ацетата Ni(II) к этанольным растворам $H_2L^1-H_2L^{11}$, независимо от соотношения исходных реагентов выпадают кристаллы красного цвета, имеющие по данным элементного анализа $NiL \cdot NH_3$ (L – дважды депротонированный остаток лигандов. Добавление к этим комплексам пиридина (Py) или пиперидина (Pipe) сопровождается выделением аммиака. В результате этих реакций образуются соединения состава $NiL \cdot Py$ и $Ni \cdot Pipe$. Смешивание этанольных растворов ацетата никеля(II), трифенилфосфина (PPh_3) и лигандов в соотношении 1:1:1 сопровождается образованием комплексов $NiL \cdot PPh_3$. Все полученные соединения диамагнитны, хорошо растворяются в хлороформе, бензоле, частично растворяются в этаноле, практически не растворимы в воде. Данные ИК- и ПМР спектроскопии указывают на плоско-квадратное строение, подобно комплексам никеля(II) аналогичного состава с продуктами конденсации β -дикетонов [36,37,60,157-163,174,175]. Среди полученных соединений наиболее простой ароилгидразидный остаток имеют продукт конденсации бензоилгидразона с метиловым эфиром 2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{38}), поэтому изначально было обсуждено строение комплекса $NiL^{38} \cdot D$ [36,37,88,89]. В ИК спектрах комплексов $NiL \cdot NH_3$ ($D=NH_3$) наблюдаются полосы поглощения при 3375, 3337, 3280 и 3170 cm^{-1} , которые следует отнести к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы аммиака (рис. 38). Такое отнесение подтверждают ИК спектры комплексов с $D=Py$ или PPh_3 , в которых отсутствует поглощение в этой области. Синглетная полоса при 3237 cm^{-1} в спектре комплекса с $D=Pipe$ соответствует валентным колебаниям связи N–H координированного Pipe.



XXVIII



XXIX

$D = \text{NH}_3$, $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}-n$, $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{NiL}^{35} \cdot \text{NH}_3$), OCH_3 ($\text{NiL}^{36} \cdot \text{NH}_3$), CH_3 ($\text{NiL}^{37} \cdot \text{NH}_3$), H ($\text{NiL}^{38} \cdot \text{NH}_3$), Br ($\text{NiL}^{39} \cdot \text{NH}_3$), NO_2 ($\text{NiL}^{40} \cdot \text{NH}_3$). $R = \text{H}$ ($\text{NiL}^{41} \cdot \text{NH}_3$), CH_3 ($\text{NiL}^{42} \cdot \text{NH}_3$), C_2H_5 ($\text{NiL}^{43} \cdot \text{NH}_3$), *изо*- C_3H_7 ($\text{NiL}^{44} \cdot \text{NH}_3$), *трет.*- C_4H_9 ($\text{NiL}^{45} \cdot \text{NH}_3$). $D = \text{Py}$ ($\text{NiL}^{38} \cdot \text{Py}$), $\text{Pipe}(\text{NiL}^{38} \cdot \text{Pipe})$, $\text{PPh}_3(\text{NiL}^{38} \cdot \text{PPh}_3)$.

Схема 27

Следует также отметить наличие в ИК спектрах этих соединений интенсивной полосы в области $1725\text{-}1735\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирного заместителя. В ИК спектре исходного лиганда, существующего в свободном состоянии в гидразонной форме А, эта полоса проявляется при $1740\text{-}1750\text{ см}^{-1}$. Низкочастотное смещение $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ 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 $1400\text{-}1620\text{ см}^{-1}$ следует связать с преимущественно валентными и деформационными колебаниями системы сопряжения полуторных связей в пяти- и шестичленных металлоциклах [27,28,36,37]. Выводы о плоском строении комплексов с тридентатной координацией дианиона лигандов, сделанные по результатам ИК спектров, однозначно доказано методом РСА для двух выращенных монокристаллов комплексов – $\text{NiL}^{35} \cdot \text{NH}_3$ и $\text{NiL}^{38} \cdot \text{NH}_3$ [153,156,160,174-177].

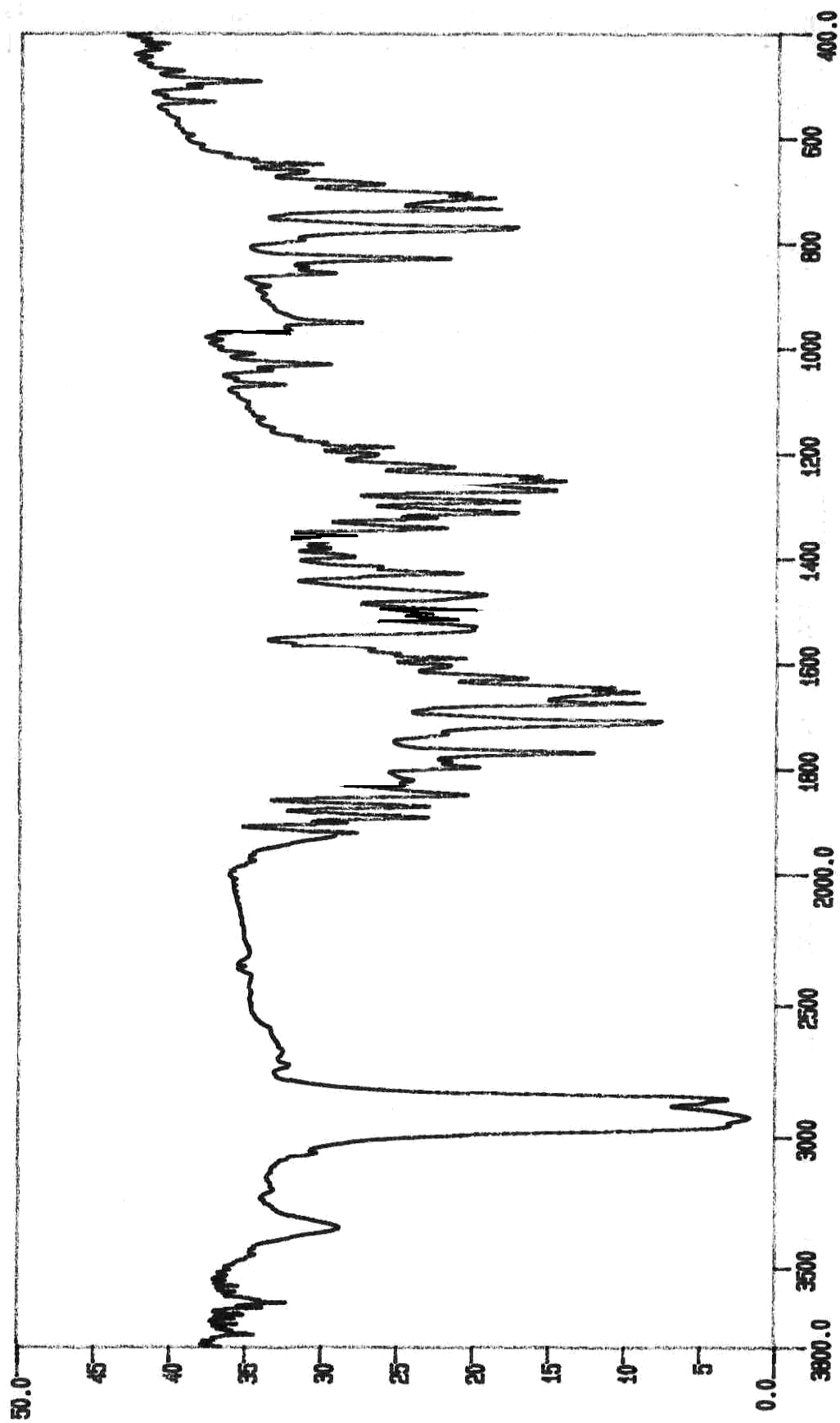


Рис. 38. Спектр ИК комплекса $\text{NiL}^{38} \cdot \text{NH}_3$ на основе бензил гидразона метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогоксановой кислоты

Кристаллы $\text{NiC}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ выделены перекристаллизацией $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ из раствора смеси метанола и хлороформа, являются моноклинными с параметрами элементарной ячейки: $a = 25,144(67)$, $b = 6,904(2)$, $c = 24,406(7)$ Å, $\beta = 97,28(2)^\circ$, $V = 4203(2)$ Å³, $Z = 8$, пр.гр. $J_{2/a}$.

Кристаллы $\text{NiC}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ полученные перекристаллизацией $\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$ из смеси метанола и хлороформа, являются моноклинными, параметры 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. $P2_{1/c}$.

Как и следовало ожидать, молекулы комплексов содержат практически плоские сочлененные пяти- и шестичленные металлоциклы (рис. 39 и 40). Дважды депротонированный лигандные остатки L^{35} и L^{38} координированы атомом никеля через два атома кислорода и атомом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате *транс*- N_2O_2 -координационного узла занимает молекула аммиака. Длины связей Ni–O(1) и Ni–O(2) в обоих кристаллах близки к аналогичным значениям длин связей в других комплексах никеля с $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -координационной сферой [36,162], но сильно отличаются от длин связей Ni–O(1) 1,85 Å и Ni–O(2) 1,78 Å в подобном мооядерном комплексе $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{NNCOC}_6\text{H}_5)\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3]\cdot\text{PPh}_3$ [152]. Расстояние Ni–N(1) 1,817 Å в $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ и 1,84 Å в $\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$ и значительно короче, чем Ni–N 1,852(6) Å [161] и 1,90-1,99 Å [36,92,150,160], а значения Ni–N(3) хорошо согласуются с литературными данными (табл. 35) [36,60, 158]. Центральный атом никеля незначительно (0,013 Å) в $\text{NiL}^1\cdot\text{NH}_3$ (0,006 Å) в $\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$ отклоняется от “средней” плоскости координированных атомов O(1),O(2),N(1),N(3) (табл. 36). Практически плоские пяти- и шестичленные металлоциклы почти копланарны между собой, но двугранные углы между ними – 6,15 Å ($\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$) и 5,86 Å ($\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$) несколько отличаются от величин таких углов в других комплексах [36,152,155,160]. Такое искажение копланарности двух металлоциклов объясняется присутствием двух объемных $[\text{CH}_3\text{OOC}-$ и $(\text{CH}_3)_3-]$ групп в β -дикетонном фрагменте молекул комплексов.

Длины связей в металлоциклах (табл. 35) заметно отличаются от длин связей чем в ранее изученных комплексах никеля(II) [152,155,160,176]. Фенильное кольцо гидразонного фрагмента молекулы $\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$ почти копланарно с пятичленным металлоциклом (диэдральный угол равен $1,56^\circ$), а в случае $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ – копланарность нарушена, где диэдральный угол равен $8,91^\circ$, что также подтверждается величиной торсионных углов $\text{O}(1)\text{C}(1)\text{--C}(10)\text{C}(15)$ $177,3(1)^\circ$ и $\text{O}(1)\text{C}(1)\text{--C}(11)\text{C}(16)$ $172,14^\circ$, для первого и второго комплекса, соответственно. Это свидетельствует о наличии сопряжения между π -орбиталью фенильных колец и полиеновой цепочкой псевдоароматических металлоциклов.

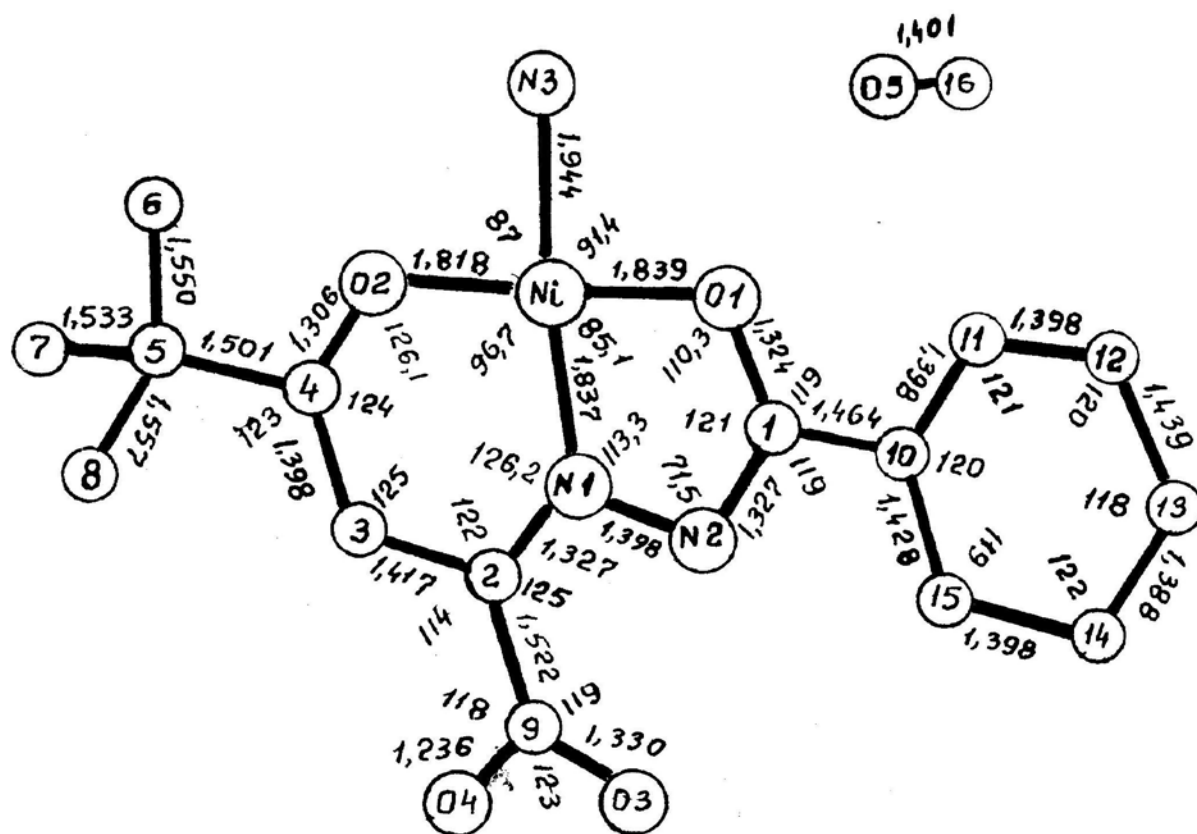


Рис. 39. Кристаллическая структура комплекса $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$.

Другой особенностью выделенной молекулы $\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$ является то, что в процессе комплексообразования β -дикетонный фрагмент лиганда претерпевает значительное химическое изменение. Сложноэфирная группа β -дикетонной части молекулы в присутствии водного раствора основания

(аммиака) и высокой температуры подвергается гидролизу. Выделяющаяся молекула метанола из эфирного фрагмента образует межмолекулярную водородную связь (ММВС) $O(5)-H\cdots O(1)$ с молекулой комплекса. Об этом свидетельствует величина межатомного расстояния $O(1)\cdots O(5)$ 2,861 Å, что в значительной мере совпадает с расстояниями между атомами кислорода 2,83 Å [154,157] и 2,85-2,90 Å [36,157] в ранее выделенных монокристаллах никелевых комплексов с ММВС. Длины связей $C(9)-O(3)$ 1,33(1) Å и $C(9)-O(4)$ 1,24 Å свидетельствуют о наличии атома водорода при $O(3)$. Расстояние $O(3)-N(2)$ 2,66(2) Å указывает на реализацию ВМВС $O(3)-H\cdots N(2)$. Двугранный угол между плоскостями шестичленного металлоцикла и карбоксильной группы равен $16,8(1)^\circ$, т.е. $COOH$ -группа имеет *анти*-конфигурацию. По результатам этих исследований комплексу $NiL^{38}\cdot NH_3$ следует приписать строение XXIX, а не предполагаемую структуру XXVIII [28,36,37,153,156].

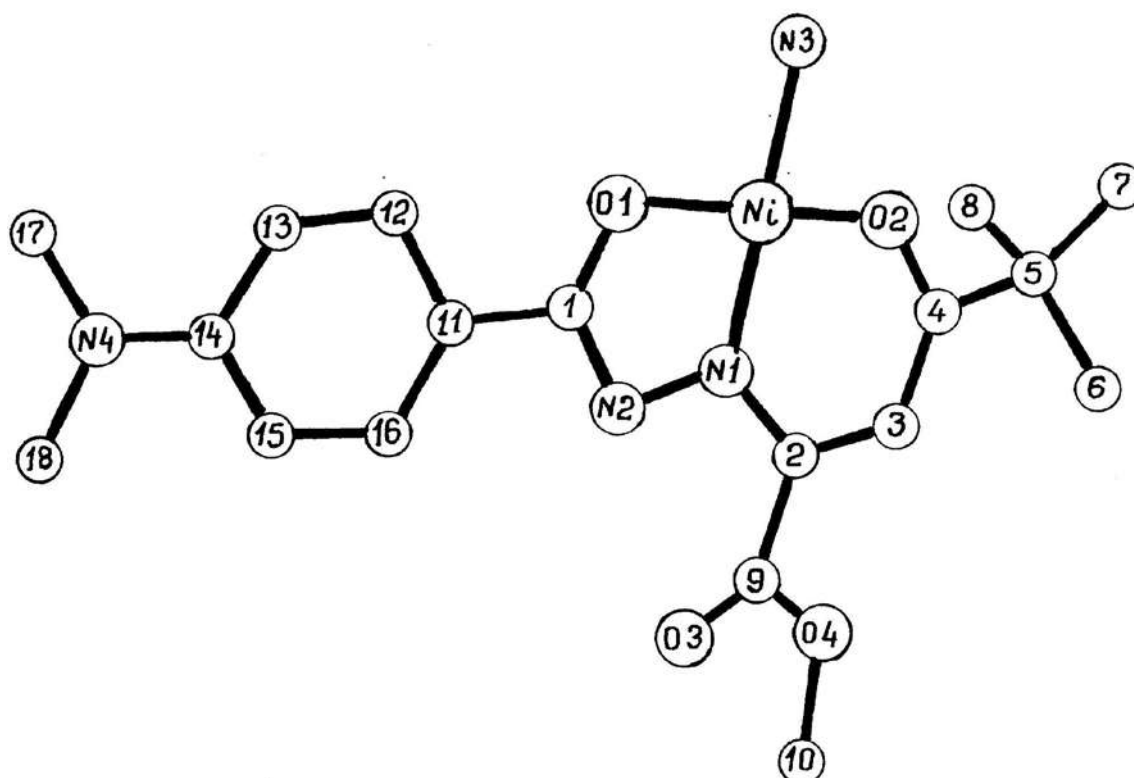


Рис. 40. Кристаллическая структура комплекса $NiL^{38}\cdot NH_3$.

Необходимо отметить, что взаимная ориентация шестичленного металлоцикла и сложноэфирной групп β -дикетонного фрагмента почти перпендикулярны. Угол поворота плоскости металлоцикла относительно “усредненной” плоскости CH_3OOC -фрагмента $\text{O}(3)\text{O}(4)\text{C}(9)\text{--C}(10)$ составляет $97,63^\circ$, на что указывает полная аддитивность величин углов $\text{C}(3)\text{C}(2)\text{C}(9)\text{--O}(3)$ и $\text{N}(1)\text{C}(2)\text{C}(9)\text{O}(4)$ – $84,20$ и $89,18^\circ$, соответственно. В кристаллической молекуле $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ атом азота дизамещенной аминогруппы, связанный с фенильным кольцом гидразонного фрагмента, находится в одной плоскости с последним; углы между связями атомов углерода через азот: $\text{C}(14)\text{N}(4)\text{C}(17)$, $\text{C}(14)\text{N}(4)\text{C}(18)$, $\text{C}(17)\text{N}(4)\text{C}(18)$ равны 120° (рис. 40, табл. 35). Авторами [27,28,37,153] выращены монокристаллы ещё одного синтезированного комплекса никеля(II) на основе лиганда H_2L^{38} в присутствии PPh_3 [27,28,153, 156]. Исходный лиганд H_2L^{38} в свободном твердом виде находится в линейной таутомерной форме (IA).

Таблица 35.

Длины связей и валентные углы в структуре комплексов
 $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ и $\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$

Связь	d, Å	Связь	d, Å
$\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$			
Ni – O(1)	1,834(5)	C(1) – C(11)	1,47(1)
Ni – O(2)	1,822(5)	C(2) – C(5)	1,41(1)
Ni – N(1)	1,817(7)	C(2) – C(9)	1,50(1)
Ni – N(3)	1,956(7)	C(3) – C(4)	1,39(1)
O(1) – C(1)	1,306(9)	C(4) – C(5)	1,55(1)
O(2) – C(4)	1,303(9)	C(5) – C(6)	1,52(2)
O(3) – C(9)	1,178(8)	C(5) – C(7)	1,54(2)
O(4) – C(9)	1,299(8)	C(5) – C(8)	1,59(2)
O(4) – C(10)	1,490(10)	C(11) – C(12)	1,43(1)
N(1) – N(2)	1,39(1)	C(11) – C(16)	1,41(1)
N(1) – C(2)	1,34(1)	C(12) – C(13)	1,41(1)
N(2) – C(1)	1,31(1)	C(13) – C(14)	1,39(1)
N(4) – C(14)	1,40(1)	C(14) – C(15)	1,41(1)

Продолжение таблицы 35.

N(4) – C(17)	1,47(2)	C(15) – C(16)	1,40(1)
N(4) – C(18)	1,45(2)		
NiL ³⁸ ·NH ₃			
Ni – O(1)	1,840(8)	Ni – O(2)	1,820(9)
Ni – N(1)	1,84(1)	Ni – N(3)	1,95(1)
O(1) – C(1)	1,33(2)	O(2) – C(4)	1,30(1)
O(3) – C(9)	1,33(2)	O(4) – C(9)	1,24(2)
O(5) – C(16)	1,40(2)	N(1) – N(2)	1,40(1)
N(1) – C(2)	1,33(1)	N(2) – C(1)	1,32(2)
C(1) – C(10)	1,47(2)	C(2) – C(3)	1,42(2)
C(2) – C(9)	1,53(2)	C(3) – C(4)	1,40(2)
C(4) – C(5)	1,50(2)	C(5) – C(7)	1,53(2)
C(5) – C(6)	1,55(2)	C(5) – C(8)	1,56(2)
C(10) – C(11)	1,40(2)	C(10) – C(15)	1,43(2)
C(11) – C(12)	1,40(2)	C(12) – C(13)	1,44(2)
C(13) – C(14)	1,39(2)	C(14) – C(15)	1,40(2)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
1	2	3	4
NiL ³⁵ ·NH ₃			
O(1)–Ni–O(2)	174,0(2)	O(2)–C(4)–C(3)	125,9(9)
O(1)–Ni–N(2)	83,5(5)	O(2)–C(4)–C(5)	112,9(8)
O(2)–Ni–N(3)	91,3(3)	C(3)–C(4)–C(5)	121,1(9)
O(2)–Ni–N(1)	89,2(3)	C(4)–C(5)–C(7)	110,9(9)
N(1)–Ni–N(3)	170,6(3)	C(4)–C(5)–C(8)	106,0(9)
Ni–O(1)–C(1)	110,5(5)	C(6)–C(5)–C(7)	111 (1)
Ni–O(2)–C(4)	125,6(6)	C(6)–C(5)–C(8)	110 (1)
Ni–N(1)–N(2)	116,4(5)	C(7)–C(5)–C(8)	105,1(9)
Ni–N(1)–C(2)	125,3(6)	O(3)–C(9)–O(4)	124,7(9)
C(9)–O(4)–C(10)	116,5(8)	O3)–C(9)–C(2)	125,0(8)
N(2)–N(1)–C(2)	118,3(7)	O(4)–C(9)–C(2)	110,2(7)
N(1)–N(2)–C(1)	106,4(7)	C(1)–C(11)–C(12)	119,6(7)
C(14)–N(4)–C(17)	119,7(9)	C(1)–C(11)–C(16)	122,4(7)
C(14)–N(4)–C(18)	120,4(9)	C(12)–C(11)–C(16)	118,1(7)
C(17)–N(4)–C(18)	118,8(9)	C(11)–C(12)–C(13)	119,5(8)
O(1)–C(1)–N(2)	123,1(7)	C(12)–C(13)–C(14)	121,7(9)
O(1)–C(1)–C(11)	118,5(7)	N(4)–C(14)–C(13)	121,4(9)

N(2)–C(1)–C(11)	118,3(7)	N(4)–C(14)–C(15)	119,6(8)
N(1)–C(2)–C(3)	124,1(8)	C(13)–C(14)–C(15)	119,0(9)
N(1)–C(2)–C(9)	117,6(8)	C(14)–C(15)–C(16)	119,8(9)
C(3)–C(2)–C(9)	118,2(8)	C(11)–C(16)–C(15)	121,9(8)
C(2)–C(3)–C(4)	121,6(9)		
NiL ³⁸ ·NH ₃			
O(1)–Ni–O(2)	175,6(4)	O(1)–Ni–N(1)	85,1(4)
O(1)–Ni–N(2)	57,0(3)	O(1)–Ni–N(3)	91,4(4)
O(1)–Ni–C(1)	28,4(4)	O(1)–Ni–C(4)	159,6(4)
O(2)–Ni–N(1)	96,7(4)	O(2)–Ni–N(2)	124,6(3)
O(2)–Ni–N(3)	87,0(4)	O(2)–Ni–C(1)	152,9(4)
O(2)–Ni–C(4)	22,1(4)	N(1)–Ni–N(2)	28,2(4)
N(1)–Ni–N(3)	175,2(4)	N(1)–Ni–C(1)	54,8(4)
N(1)–Ni–C(4)	74,6(4)	N(2)–Ni–N(3)	148,4(4)
N(2)–Ni–C(1)	28,6(3)	N(2)–Ni–C(4)	102,7(3)
N(3)–Ni–C(1)	119,8(4)	N(3)–Ni–C(4)	108,9(4)
O(1)–Ni–C(4)	131,2(4)	Ni–O(1)–C(1)	110,3(7)
Ni–O(2)–C(4)	126,1(8)	Ni–N(1)–N(2)	113,3(7)
Ni–N(1)–C(2)	126,2(8)	N(2)–N(1)–C(2)	120 (1)
Ni–N(2)–N(1)	38,5(5)	Ni–N(2)–C(1)	71,5(7)
N(1)–N(2)–C(1)	109,9(9)	Ni–C(1)–O(1)	41,3(5)
Ni–C(1)–N(2)	79,9(7)	Ni–C(1)–C(10)	160,5(9)
O(1)–C(1)–N(2)	121 (1)	O(1)–C(1)–C(10)	119 (1)
N(2)–C(1)–C(10)	119 (1)	N(1)–C(2)–C(3)	122 (1)

Кристаллы NiC₃₄H₃₃N₃O₄P полученные перекристаллизацией NiL³⁸·PPh₃ из смеси метанола и хлороформа, являются моноклинными, параметры элементарной ячейки: a=10,835(3), b=12,534(5), c=24,388(6) Å, β=104,0°, V = 2673(1) Å³, Z=4, пр.гр. P2_{1/b}. Молекула комплекса NiL³⁸·PPh₃ имеет плоско-квадратное строение (рис. 41), где тридентатный O,N,O-координированный к металлу дианион лиганда образует вокруг атома никеля 5- и 6-членные металлоциклы, сочлененные между собой координационной связью Ni–N(1).

Эти металлоциклы копланарны друг с другом, двугранный угол между ними равен $2,7^\circ$. Лиганд имеет линейное строение (Г), отвечающей енолазинной таутомерной форме (Д), которая обычно в свободном состоянии никогда не реализуется [60,61]. В процессе комплексообразования $\text{NiL}^4\cdot\text{PPh}_3$ происходит превращение типа (Г) \rightarrow (Д). При этом превращение включает миграцию протонов N–H- C–H-связей к атомам кислорода:

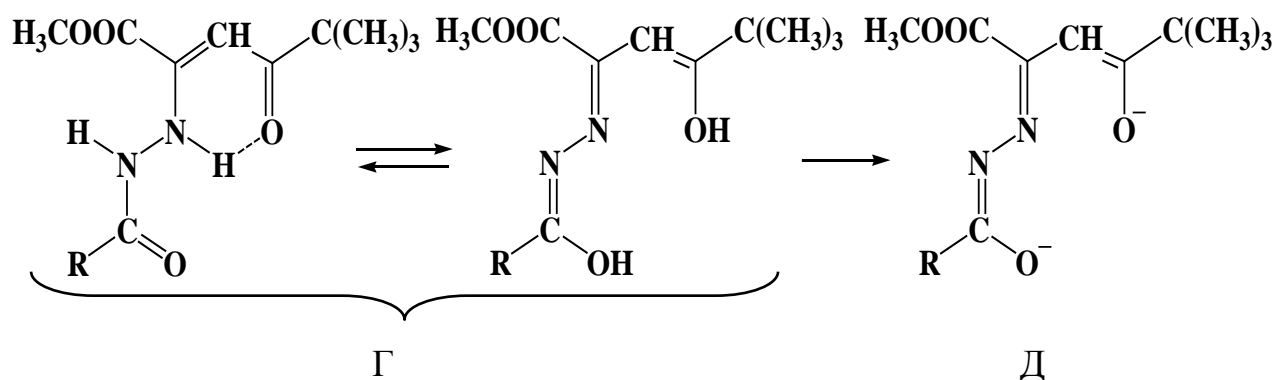


Схема 28

В координационном полиэдре $\text{Ni}(\text{O}_2, \text{N}, \text{P})$ комплекса $\text{NiL}^{38}\cdot\text{PPh}_3$ атомы кислорода, связанные с никелем находятся в транс-положении друг относительно друга. Координационное окружение атома никеля достраивается практически до плоского квадрата за счет координации молекулы трифенилфосфина. Расстояние $\text{Ni}-\text{N}(1)$ $1,845(9)$ Å значительно длиннее найденной связи $1,79$ Å в [151,153], но почти совпадает с длиной связи $1,85(1)$ Å в подобном биядерном комплексе, также имеющем в качестве *транс*-партнера PPh_3 -лиганд [151,152,177]. Длины связей $\text{Ni}-\text{O}(1)$ $1,871(8)$ и $\text{Ni}-\text{O}(2)$ $1,816(9)$ Å (табл. 37) близки к аналогичным длинам связей в других плоско-квадратных комплексах никеля(II), с координационной сферой $\text{Ni}(\text{O}_2, \text{N}, \text{P})$ [177-180] и короче чем в комплексе $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{C}(\text{NNCOCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{SOC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]$ $1,95(1)$ и $1,91$ Å [121], имеющего координационную сферу $\text{Ni}[\text{O}_2, \text{N}_2]$. Длина связи $\text{Ni}-\text{P}$ $2,223$ Å также близка к длине аналогичной связи ($2,226$ Å) в родственном комплексе [151]. Фенильные кольца, связанные с атомом фосфора, в пространстве расположены пропеллероподобно (рис. 41).

Таблица 36.

Отклонение атомов от некоторых плоских фрагментов молекул $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ и $\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$

Атом и его отклонения, Å								
$\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$								
N (3)	O (1)	N (1)	O (2)	Ni*				
-0,105	0,114	-0,113	0,104	0,013				
Ni	O (1)	C (1)	N (2)	N (1)	N (3)*	C(11)*	O (2)*	
-0,006	0,001	0,00	-0,012	0,011	-0,286	0,128	9,177	
Ni	O (2)	C (4)	C (3)	C (2)	N (1)	N (3)*	C (5)*	C (9)*
-0,018	-0,027	0,048	-0,014	-0,042	0,053	-0,335	0,277	-0,126
C (11)	C (12)	C (13)	C (14)	C (15)	C (16)	N (4)*	C (17)*	C (18)*
0,016	-0,020	0,010	0,005	-0,009	-0,002	0,049	0,135	-0,195
$\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$								
O (1)	O (2)	N (1)	N (3)	Ni*				
0,060	0,057	-0,060	-0,058	-0,006				
Ni	O (1)	N (1)	N (2)	C (1)	C (2)*			
0,025	-0,027	-0,026	0,013	0,015	-0,110			
Ni	O (2)	N (1)	C (2)	C (3)	C (4)	C (5)*	C (9)*	
-0,054	0,019	0,060	-0,012	-0,049	0,035	0,20	-0,06	
C (10)	C (11)	C (12)	C (13)	C (14)	C (15)	C (1)*		
0,000	-0,009	0,006	0,006	-0,015	-0,012	-0,039		
Примечание: * - Атомы не вошедшие в расчет данной плоскости.								

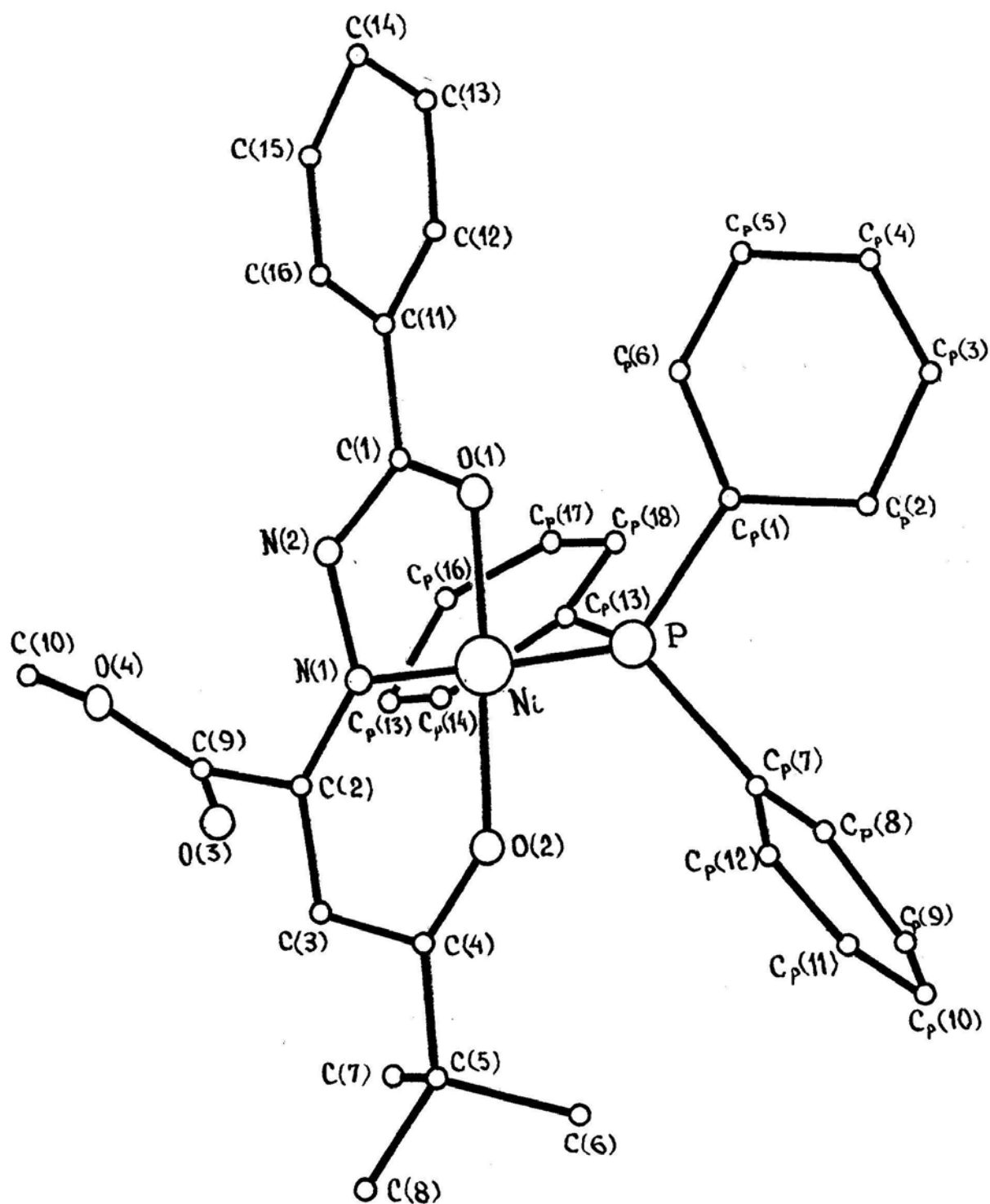


Рис. 41. Кристаллическая структура комплекса $\text{NiL}^{38} \cdot \text{PPh}_3$ на основе бензоил-гидразона метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты и трифенилфосфина.

Таблица 37.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса $\text{NiL}^{38}\cdot\text{PPh}_3$

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ni – P	2,233(4)	Ni – O(1)	1,871(8)
Ni – N(1)	1,845(9)	Ni – O(2)	1,816(9)
N(1) – C(2)	1,30(2)	N(2) – C(1)	1,32(1)
O(1) – C(1)	1,28(2)	O(2) – C(9)	1,52(2)
O(2) – C(4)	1,33(2)	O(3) – C(9)	1,19(2)
N(1) – N(2)	1,40(1)	O(4) – C(9)	1,49(2)
C(1) – C(11)	1,48(2)	C(2) – C(3)	1,40(2)
C(2) – C(9)	1,52(2)	C(3) – C(4)	1,42(2)
C(4) – C(5)	1,47(2)	C(5) – C(6)	1,51(2)
C(5) – C(7)	1,56(2)	C(5) – C(8)	1,55(2)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
P–Ni–O(1)	91,4(3)	P–Ni–O(2)	90,3(3)
O(1)–Ni–O(2)	177,6(4)	P–Ni–N(1)	174,0(3)
O(1)–Ni–N(1)	82,8(4)	O(2)–Ni–N(1)	95,5(4)
Ni–O(1)–C(1)	110,6(8)	Ni–O(2)–C(4)	128,0(8)
Ni–N(1)–N(2)	115,8(7)	Ni–N(1)–C(2)	127,2(9)
O(1)–C(1)–N(2)	124(1)	O(2)–C(4)–C(3)	121(1)
N(1)–N(2)–C(1)	106,6(9)	N(1)–C(2)–C(3)	122(1)
O(1)–C(1)–C(11)	115,7(9)	O(2)–C(4)–C(5)	115,6(9)
O(3)–C(9)–C(2)	122,6(8)	O(4)–C(9)–C(2)	109,3(8)
O(3)–C(9)–O(4)	126,3(7)	N(1)–C(2)–C(9)	120(1)
N(2)–N(1)–C(2)	117,0(9)	N(2)–C(1)–(11)	120(1)
O(3)–C(9)–O(4)	126,3(7)	C(9)–O(4)–(10)	114,3(8)
C(2)–C(3)–C(4)	125(1)	C(3)–C(4)–C(5)	123(1)
C(4)–C(5)–C(6)	108(1)	C(4)–C(5)–C(7)	109(1)
C(4)–C(5)–C(8)	115(1)	C(3)–C(2)–C(9)	117(1)
C(6)–C(5)–C(7)	109(1)	C(6)–C(5)–C(8)	105(1)
C(7)–C(5)–C(8)	112(1)	Ni–P–C _P (1)	115,2(4)
Ni–P–C _P (7)	112,9(5)	Ni–P–C _P (13)	110,4(5)
C _P (1)–P–C _P (7)	108(1)	C _P (1)–P–C _P (13)	104(1)
C _P (7)–P–C _P (13)	105(1)		

Одна связь $P-C_{P(7)}$ 1,812 Å значительно короче чем две другие $P-C_{P(1)}$ 1,838(7) Å и $P-C_{P(13)}$ 1,833(8) Å, что хорошо согласуется с данными, как и в других структурах комплексов с координированным трифенилфосфином в полиэдре центрального иона-комплексобразователя [180]. Атом никеля незначительно (0,02 Å) отклонен от координационной плоскости донорных атомов $P, O(1), O(2), N(1)$. Пятичленный и шестичленный металлоциклы в структуре практически плоские и копланарны между собой (двугранный угол между ними составляет всего 0,45°). Максимальное отклонение атомов в пяти- и шестичленной металлоциклах от их средней плоскости составляет 0,004 и 0,003 Å, соответственно.

Спектры ПМР исследуемых комплексов представляют следующую информацию (рис. 42). Параметры этих спектров комплексов приведены в табл. 58. Спектры ПМР растворов комплексных соединений $NiL^{35} \cdot NH_3$ – $NiL^{45} \cdot NH_3$ (II) с замещенными ароил- и формилгидразонами β-кетоефиров очень похожи на спектры комплексов $NiL \cdot NH_3$ [60,112,158,162] с той разницей, что вместо сигналов концевых алкильных заместителей β-дикарбонильного фрагмента проявляются протоны сигналов CH_3 -заместителя сложноэфирной группы кетоефирного фрагмента лигандного остатка (рис.42, табл. 38). Следует отметить, что сигналы от протонов CH_3 -радикала CH_3OOC -фрагмента, как и от других концевых протонов, проявляются в интервале от δ 3,44 до 3,82 м.д., в зависимости от природы заместителя фениленового кольца бензоилгидразидного остатка или формилгидразонов (δ 3,76 м.д.). От протонов фенильного кольца бензгидразидной части лигандного остатка наблюдаются мультиплетные сигналы при δ 7,18-7,68 м.д. Сигналы протонов координированной молекулы аммиака резонируют при δ 2,11-2,38 м.д. с несколько меньшей интегральной интенсивностью, что является следствием частичной замены молекул аммиака молекулами раст-

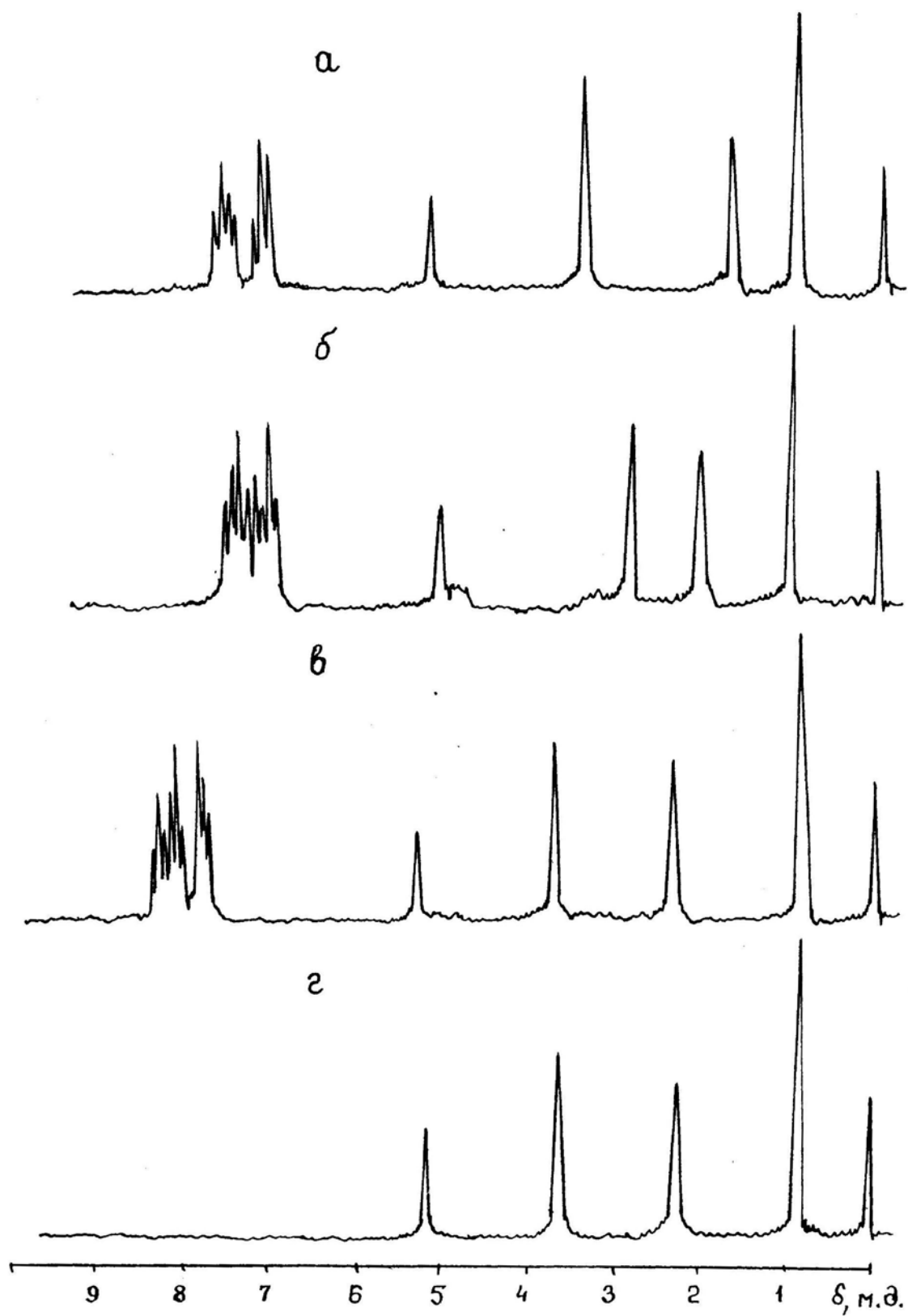


Рис. 42. Спектры ПМР комплексов II: $\text{NiL}^{37}\cdot\text{NH}_3$ в растворе CDCl_3 – (а),
и $\text{NiL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ – (б), $\text{NiL}^{40}\cdot\text{NH}_3$ – (в), $\text{NiL}^{41}\cdot\text{NH}_3$ – (г) в растворе
 DMSO-d_6 .

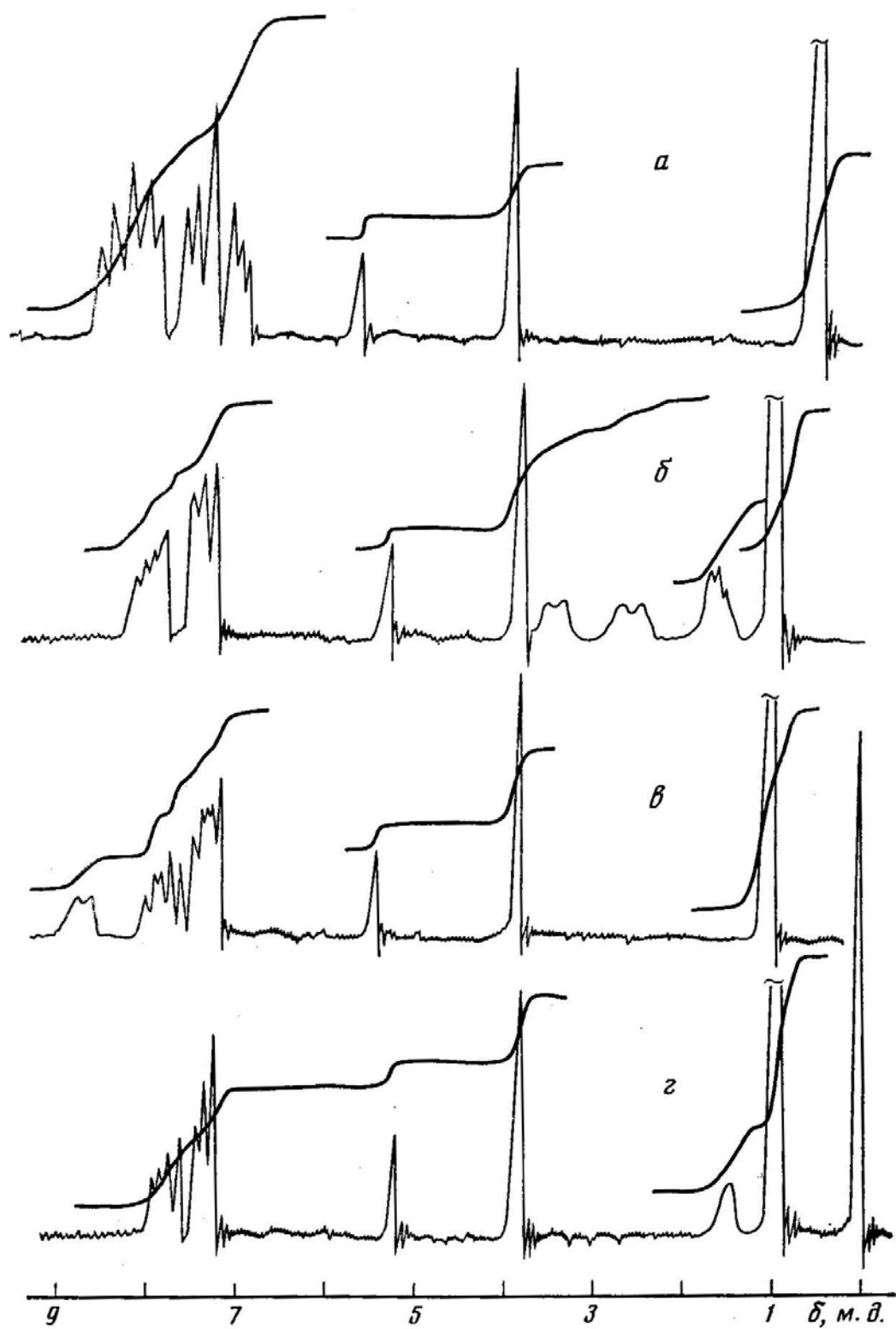


Рис. 43. Спектры ПМР растворов $\text{NiL}^{38}\cdot\text{PPh}_3$ – (а), $\text{NiL}^{38}\cdot\text{Pipe}$ – (б), $\text{NiL}^{38}\cdot\text{Py}$ – (в), $\text{NiL}^{38}\cdot\text{NH}_3$ – (г) в растворе хлороформа.

Таблица 38.

Параметры спектров ПМР комплексных соединений никеля(II) на основе ацилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты в растворе ДМСО-d₆ (δ, м.д.)

Соединение	CH ₃ OOC-	-C(CH ₃) ₃	-CH=	Протоны R	Протоны D
NiL ³⁵ ·NH ₃	3,44	1,04	5,08	2,88; 7,12; 7,58	2,11
NiL ³⁶ ·NH ₃	3,81	1,05	5,07	7,18м; 7,65м.	2,25
NiL ³⁷ ·NH ₃	3,78	1,03	5,06	7,15м; 7,62м.	2,22
NiL ³⁸ ·NH ₃ ^{a)}	3,83	1,02	5,18	7,30м; 7,68м.	1,74
NiL ³⁸ ·Py	3,90	1,09	5,23	7,27м; 8,67м ^{б)}	7,46м.; 7,70м.; 8,56 м. ^{в)}
NiL ³⁸ ·Pipe	3,82	0,96	5,15	7,24м; 7,70м.	1,58; 2,68; 3,52.
NiL ³⁸ ·PPh ₃	3,90	0,55	5,29	7,44 м.; 7,76 м. ^{б)}	7,52м.; 7,72м. 8,24м. ^{в)}
NiL ⁴⁰ ·NH ₃	3,82	0,97	5,32	7,42м; 8,14м.	2,38
NiL ⁴¹ ·NH ₃	3,76	1,07	5,20	—	2,35
NiL ⁴² ·NH ₃	3,75	1,06	5,35	—	2,33
NiL ⁴³ ·NH ₃	3,68	1,05	5,34	—	2,34
NiL ⁴⁴ ·NH ₃	3,69	1,06	5,30	—	2,35
NiL ⁴⁵ ·NH ₃	3,55	1,05		—	2,33
Примечание: ^{a)} – Спектр ПМР снят в растворе CDCl ₃ , ^{б)} – Перекрываются с сигналами от протонов донорного основания, ^{в)} – Перекрываются с сигналами от протонов фенильного кольца, ^{г)} – Перекрываются с сигналами от протонов фенильных колец трифенилфосфина.					

ворителя в координационном окружении атома никеля (рис. 42,43, табл. 38) [27-29,36,37,156].

В спектре ПМР комплекса $\text{NiL}^{38}\cdot\text{Pipe}$ (рис.43, табл. 38). наблюдаются три группы уширенных мультиплетных сигналов при δ 1,65, 2,34 и 3,36 м.д., интегральная интенсивность которых равна как 3:1:1. Первая группа сигналов, судя по интенсивности, относится к β - и γ -протонам координированный молекулы пиперидина. Сигналы при δ 2,34 и 3,36 м.д. соответствуют аксиальным и экваториальным α -протонам пиперидина, тогда как для свободного пиперидина в растворе дейтерированного хлороформа наблюдается обобщенный сигнал от этих протонов с δ 2,75 м.д. вследствие быстрого конформационного превращения типа “кресло-ванна-кресло” [36,37,60]. Из этого можно сделать вывод, что координация пиперидина к никелю(II) затрудняет указанное конформационное превращение. Замещение NH_3 или Pipe на Py сильно отражается в спектре ПМР комплекса $\text{NiL}^{38}\cdot\text{Py}$ [36,37,153,156]. В этом случае наблюдается смещение химических сдвигов протонов концевых заместителей на 0,09-0,1 м.д. в область слабого поля. Межмолекулярное взаимодействие между мономерными единицами комплексов, в принципе способное объяснить наблюдаемые смещения, можно исключить ввиду того, величины сдвигов практически не зависят от концентрации комплексов. Следовательно, остается два фактора, действие которых может обуславливать смещение сигналов. Первое это дезэкралирующее действие кольцевых токов пиридина и включение π -электронов пиридина в систему сопряжения β -аминовинилкетонного и α -оксиазинного фрагментов через образование дативной связи с d -электронами никеля(II), которое ввиду π -акцепторных свойств пиридина также может вызывать относительное дезэкранирование протонов концевых заместителей лиганда. Следует отметить, что величина наблюдаемых смещений сигналов трудно объяснить действием только одного из этих факторов. Так, лишь дезэкралирующее влияние кольцевых токов пиридинового кольца не

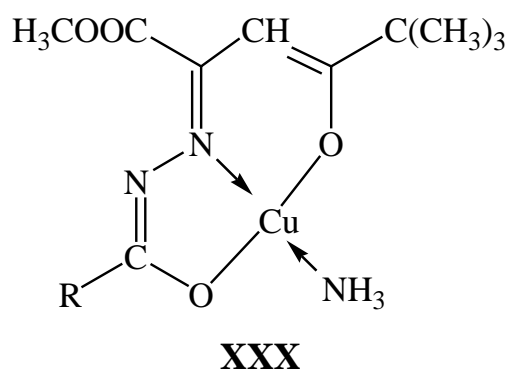
объясняет весьма существенных сдвигов сигналов от протонов групп CH_3 и COOCH_3 при связи $\text{C}=\text{N}$, пространственно далеко отстоящих от молекулы пиридина. Из этого следует, что определенный вклад в смещения сигналов при замене аммиака на пиридин вносит образование d- π -связи между d-электронами никеля(II) и π -электронными орбиталями пиридина [36,37,60], в результате чего π -электроны пиридинового кольца включаются в систему сопряжения β -аминовинилкетонного и α -оксиазинного фрагментов комплекса. Следует отметить, что сигналы от протонов координированной молекулы пиридина, с соотношением 2:1:2 не смещены в области слабых полей за счет обратной координации d-электронов центрального иона в π -орбитали пиридина. Замещение координированных молекул аммиака или пиперидина на трифенилфосфин сложнее отражается на химических сдвиги сигналов протонов. Сигналы от винильного протона и протонов групп CH_3 и COOCH_3 смещаются при этом в область слабого поля, а сигналы от *трет*-бутильной и фенильной групп – в область сильного поля (рис. 42, табл. 38). Сильнопольный сдвиг сигналов от протонов групп, расположенных по соседству с молекулой трифенилфосфина [C_6H_5 и $\text{C}(\text{CH}_3)_3$] вызван, очевидно, сильным пространственным экранированием этих протонов кольцевыми токами фенильных заместителей трифенилфосфина. Тогда как смещение в область слабого поля сигналов от протонов групп CH_3 и COOCH_3 и сигнала от винильного протона следует связать с сильно выраженными акцепторными свойствами трифенилфосфина. Полученные результаты и их анализ позволяет сделать вывод, что в комплексах с $\text{D}=\text{PPh}_3$ ($\text{NiL}^{38}\cdot\text{PPh}_3$) между d-электронами никеля(II) и свободными 3d-орбиталями фосфора молекулами трифенилфосфина осуществляется дативное взаимодействие типа d-d-связи.

Таким образом, в результате ИК спектральных исследований образцов и РСА установлено, что в процессе комплексообразования происходит не только раскрытие 5-гидроксипиразолинового цикла лиганда, но и CH_3OOC -группа подвергается гидролизу, а выделяющаяся молекула метанола образует

ММВС с атомом кислорода гидразонного фрагмента. Наличие двух объемных заместителей $[\text{CH}_3\text{OOC-}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$] в β -дикетонном фрагменте нарушает копланарность пяти- и шестичленных металлоциклов друг относительно друга. Спектры ПМР свидетельствует о том, что строение комплексов никеля(II) в растворах также остается плоско-квадратным и их диамагнетизм сохраняется. При этом природа заместителей бензольного ядра ацилгидразидной части значительно влияет на спектральные характеристики полученных внутрикомплексных соединений никеля(II).

5.2.2. Комплексы меди(II) с ацил- и ароилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты

Взаимодействием спиртовых растворов лигандов $\text{H}_2\text{L}^{35}-\text{H}_2\text{L}^{45}$ с водно-аммиачным раствором ацетата меди(II) синтезированы зеленые мелкокристаллические комплексы меди(II) [28,29,31,36,88,89]. Идентичность ИК спектров полученных в прессованных таблетках KBr комплексов (рис. 44) с никелевыми аналогами и результаты элементного анализа позволяют комплексам меди(II) состава $\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$ приписать мооядерное строение XXX. Полученные ВКС меди(II) по данным ЭПР спектров в растворе хлороформа и толуола имеют плоско-квадратное строение. Спектры ЭПР аналогичны спектрам ранее изученных соединений и представляют собой



$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-n$, $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{CuL}^{35}\cdot\text{NH}_3$), OCH_3 ($\text{CuL}^{36}\cdot\text{NH}_3$), CH_3 ($\text{CuL}^{37}\cdot\text{NH}_3$), H ($\text{CuL}^{38}\cdot\text{NH}_3$), Br ($\text{CuL}^{39}\cdot\text{NH}_3$), NO_2 ($\text{CuL}^{40}\cdot\text{NH}_3$). $\text{R} = \text{H}$ ($\text{CuL}^{41}\cdot\text{NH}_3$), CH_3 ($\text{CuL}^{42}\cdot\text{NH}_3$), C_2H_5 ($\text{CuL}^{43}\cdot\text{NH}_3$), *изо*- C_3H_7 ($\text{CuL}^{44}\cdot\text{NH}_3$), трет.- C_4H_9 ($\text{CuL}^{45}\cdot\text{NH}_3$).

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 дегазировали [27-29,160].

Установлено, что полученные комплексы имеют эффективный магнитный момент равный 1,73-1,74 М.Б., рассчитанный по формуле $\mu_{\text{эфф.}} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$ который практически не зависит от температуры [159]. В твердых поликристаллических образцах этих комплексов отсутствуют линии “запрещенных” переходов в низких полях при $H \cong 1700$ э (рис. 45) [28,36,37]. Эти показатели магнитных моментов свидетельствуют о том, что все молекулы комплексов являются мономерными и нет антиферромагнитного обменного взаимодействия между ними [36,60,158,160,174,181,182].

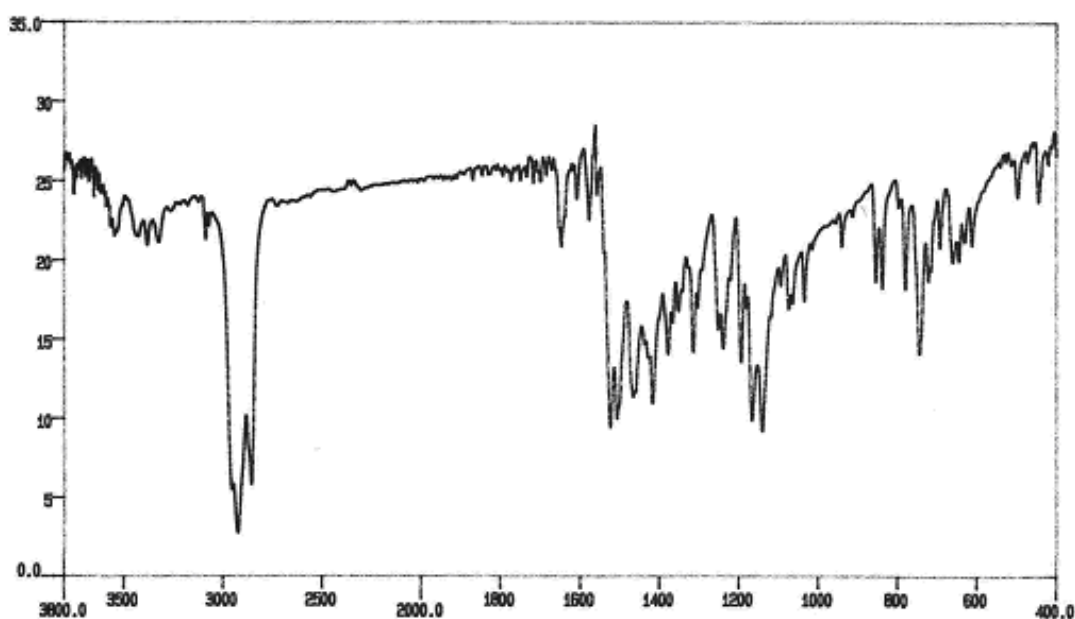


Рис. 44. ИК спектр комплексного соединения меди(II) $\text{CuL}^{37} \cdot \text{NH}_3$ (XXX).

Исследованные комплексы в растворах имеют изотропные спектры ЭПР, аналогичные ранее изученным соединениям [36,60,61,158] и характерны для мооядерных комплексов меди(II). Эти спектры имеют четыре линии СТС с различной шириной и интенсивностью (рис. 46), представляют собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}}=3/2$). Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационного узла меди(II) с *транс*-расположенными атомами $[\text{N}_2\text{O}_2]$ [10,36,60,156,158,

174,183]. Различная ширина линий СТС для проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннелля, параметры которых приведены в табл. 39. Спектры всех комплексных соединений меди(II) описываются изотропным спин-гамильтонианом (СГ) вида (4), 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 $g=2,002322$), β – магнетон Бора, $S = 1/2$, $I = 3/2$ – спин ядра атома меди, I_N – спин ядра атома азота.

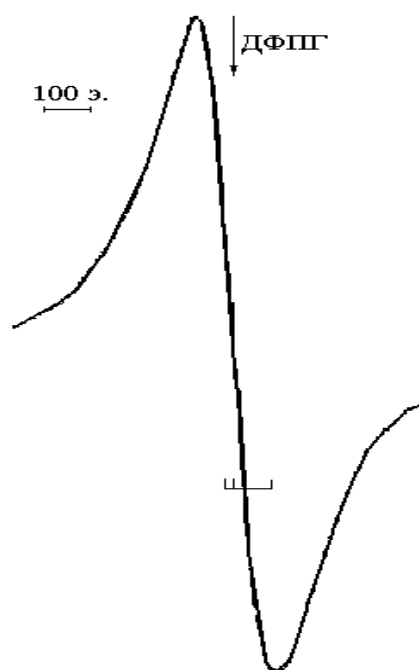


Рис. 45. Спектр ЭПР комплексного соединения $\text{CuL}_4 \cdot \text{NH}_3$ в твердом виде.

Ширина линий спектров ЭПР для комплексных соединений меди(II) описывается уравнением (5) [36,158,183], где учтена, что m_i – проекция ядерного спина атома меди по направлению внешнего магнитного поля, α , β , γ – коэффициенты, обусловленные различными вкладами в релаксационные механизмы. В изученных соединениях меди(II) неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали типа B_{1g} (3). согласно этого уравнения α^2 и $(\alpha')^2$ – корээффициенты при атомных орбиталях меди ($d_{x^2-y^2}$) и атомов лигандов (σ_i), соответственно. Семантическое значение коэффициента α в

уравнении (7) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали $|d_{x^2-y^2}\rangle$. Тогда величина $(\alpha')^2$, естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лигандов. Если α^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 α и α' связаны друг с другом уравнением нормировки (8), где S – интеграл перекрывания. Энергия изотропного сверхтокового взаимодействия неспаренного электрона с ядрами лиганда выражена уравнением (8) [36,158,183], в этом уравнении γ_N – гиромагнитное отношение атома азота, β_0 – магнетон Бора, β_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 $\text{CuL}^{35}\cdot\text{NH}_3$, имеющего в качестве заместителя β -дикетонного фрагмента цикlopентановое кольцо, параметры ЭПР имеет величину: $g=2,099$, $a_{\text{Cu}}=89,53$ э, $a_{\text{N}}=12,81$ э, $\alpha^2=0,82$; то для $\text{CuL}^{38}\cdot\text{NH}_3$ с заместителем циклогексановое кольцо эти значения находятся в пределах: $g=2,101$, $a_{\text{Cu}}=87,48$ э, $a_{\text{N}}=13,02$ э, $\alpha^2=0,82$ (рис. 47, табл. 39). Такое незначительное изменение в параметрах спектров ЭПР свидетельствует о том, что увеличение количества атомов углерода в циклоалканах не имеет существенного влияния на параметры ЭПР спектров по сравнению с перфторалкильным заместителем β -дикетонном фрагменте молекулы лигандов. Подтверждением выводов о плоско-квадратном строении комплексов меди(II) в растворах хлороформа и толуола при комнатной температуре величина значений степени ковалентности связи медь-лиганд, рассчитанная из изотропных параметров ЭПР по формуле (9):

$$\alpha^2 = \frac{1}{0,43} \left(\frac{a_{\text{Cu}}}{0,036} + g - 2 \right) + 0,02 \quad (9)$$

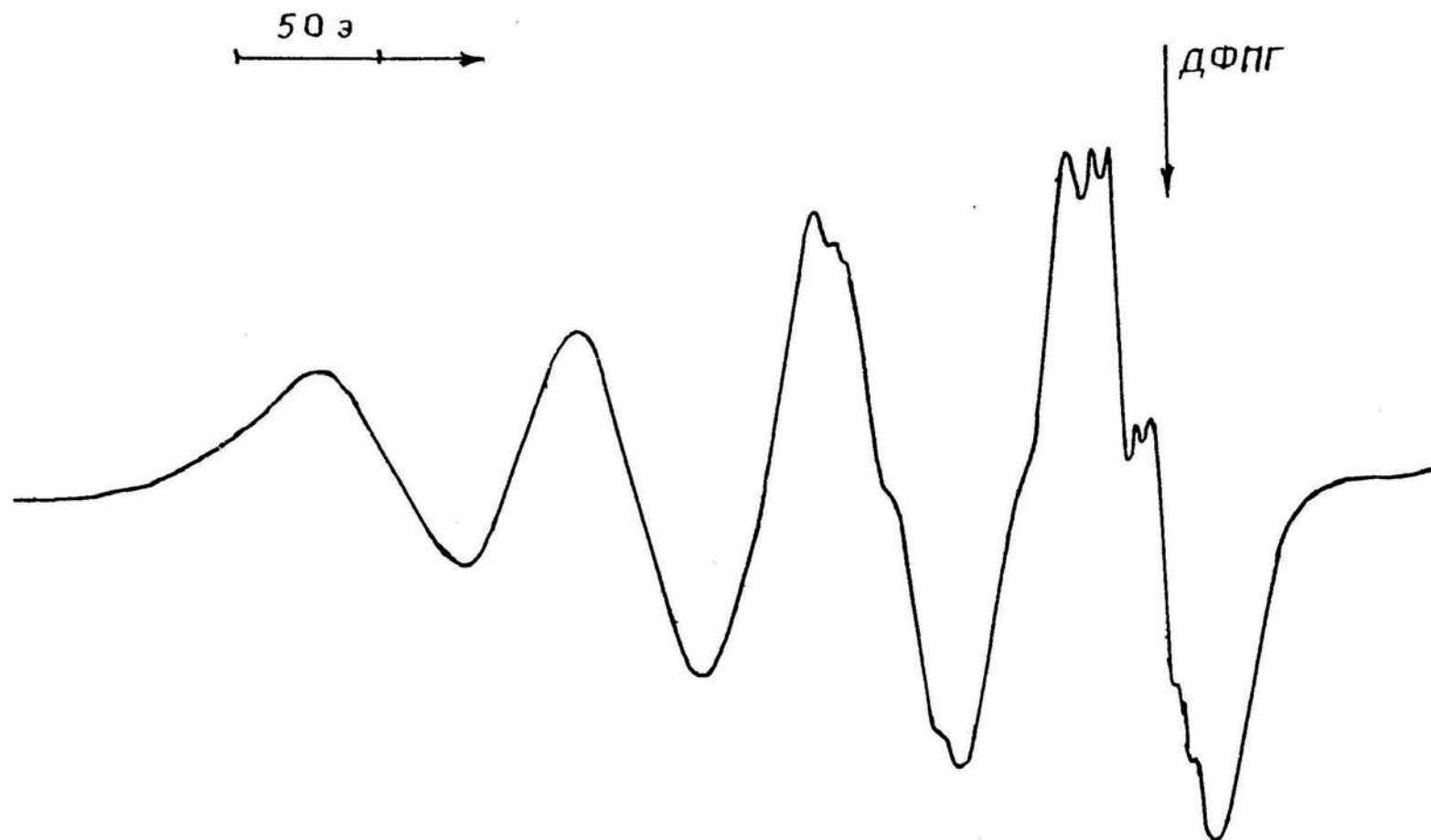


Рис. 46. Спектр ЭПР комплексного соединения $\text{CuL}^{35}\cdot\text{NH}_3$ в растворе хлороформа при комнатной температуре.

Таблица 39.

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

Соединение	$g, \pm 0,001$	$a_{Cu}, \pm 0,01 \text{ э}$	$a_{N1/N2}, \pm 0,01 \text{ э}$	α^2
$CuL^{35} \cdot NH_3$	2.0967	91,09	15,8/7,9	0,82
$CuL^{36} \cdot NH_3$	2,099	86,08	12,17	0,90
$CuL^{37} \cdot NH_3$	2,095	89,84	12,8	0,82
$CuL^{38} \cdot NH_3$	2,0961	93,19	13,5	0,82
$CuL^{38} \cdot Pipe$	2,095	92,35	15,9/7,8	0,84
$CuL^{38} \cdot Py$	2,093	90,56	16,02/8,0	0,81
$CuL^{39} \cdot NH_3$	2,118	93	16,05/8,03	0,84
$CuL^{40} \cdot NH_3$	2,0964	89,32	15,7/7,9	0,83
$CuL^{41} \cdot NH_3$	2,0956	91,47	16,0/8,0	0,83
$CuL^{43} \cdot NH_3$	2,097	89,94	15,8/7,8	0,84
$CuL^{44} \cdot NH_3$	2,09	89	15,7/7,8	0,84

в наиболее интенсивной четвертой компоненте СТС спектра ЭПР комплексов должна разрешаться ДСТС из девяти линий от ядер двух неэквивалентных атомов азота хелатирующего лиганда и молекулы аммиака. 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. 46, 47, табл. 39), по-видимому, объясняется сильным уширением линий ДСТС под влиянием электроотрицательного сложноэфирного радикала, соседствующего с металлоциклом иона меди(II) [36,156,158,169,174,181,182,183].

Таким образом, методами ИК- и ЭПР спектроскопии, изучением магнетохимических свойств комплексов меди(II) установлено, что эти соединения в твердом состоянии и в растворе неполярных растворителей имеют плоско-квадратное строение с *транс*- N_2O_2 координационной сферой, которая переходит до октаэдрического через квадратно-пирамидальное при выборе сильно полярных растворителей.

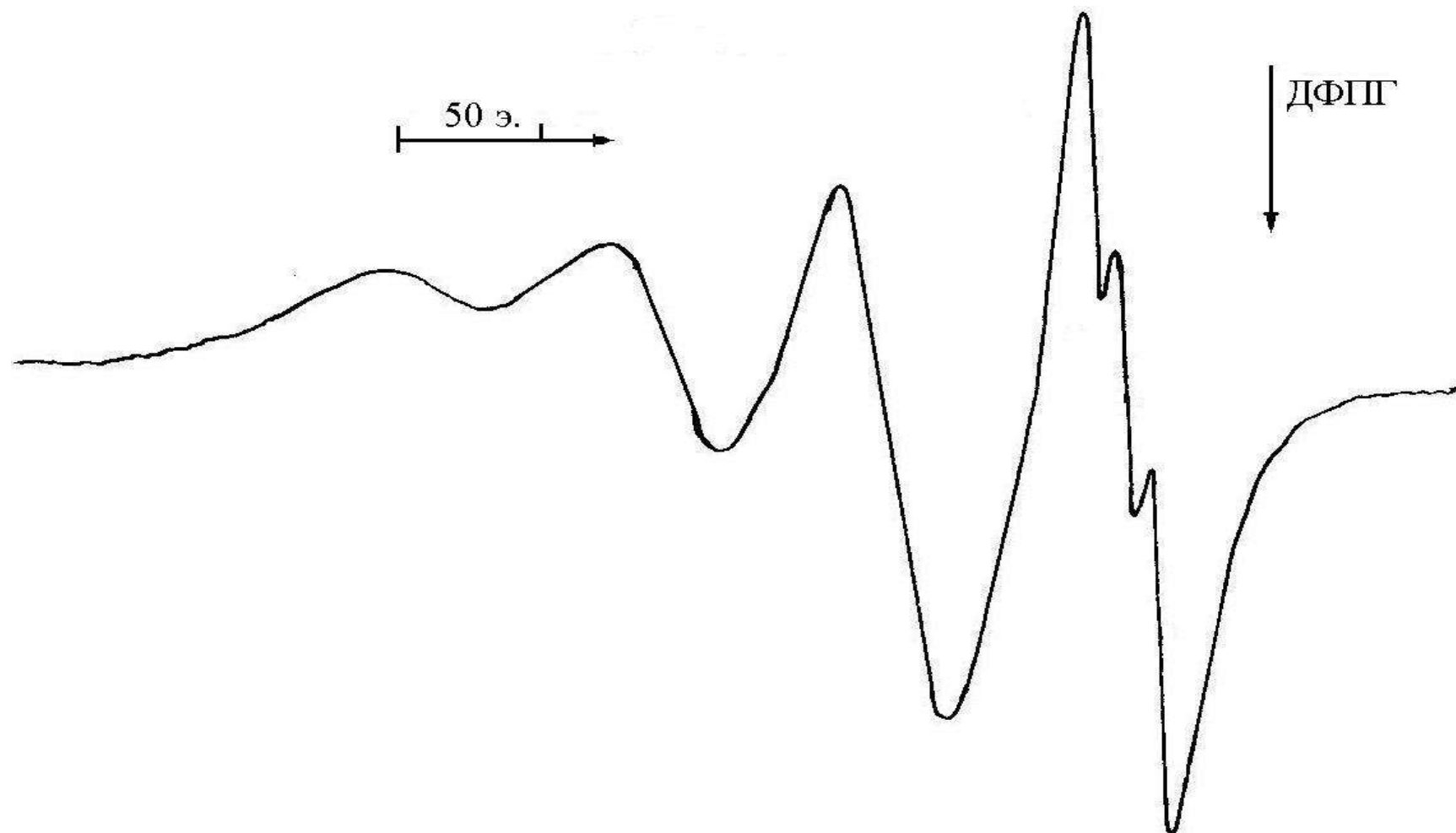


Рис. 47. Спектр ЭПР комплексного соединения $\text{CuL}^{38} \cdot \text{NH}_3$ в растворе пиридина при комнатной температуре.

5.2.3. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты

В настоящем разделе обсуждается изучение кристаллического строения комплексного соединения никеля(II), полученного на основе продукта конденсации этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с гидразидом бензойной кислоты [27,28,36,37,112].

При добавлении по каплям и перемешивании водно-аммиачного раствора ацетата никеля(II) к этанольному раствору бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{49}), при соотношении 1:1 исходных реагентов выпадают кристаллы красного цвета $\text{NiL}^{49} \cdot \text{NH}_3$ (L – дважды депротонированный остаток лиганда) [36,37,49,61, 106]. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектроскопии установлено состав и строение полученного комплекса (XXXI):

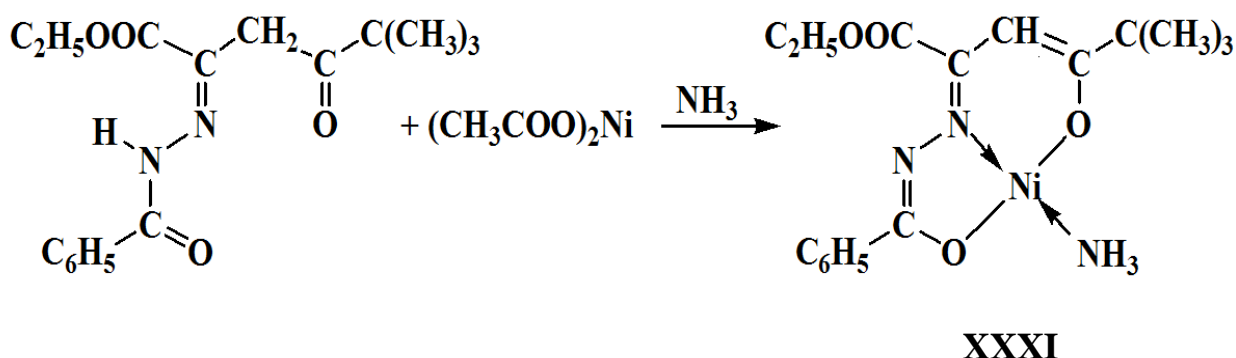


Схема 30

ИК-спектр комплексного соединения $\text{NiL}^{49} \cdot \text{NH}_3$ (XXXI) отличается от спектра лиганда H_2L^{49} тем, что в нем отсутствуют полосы поглощения в области 1660–1700 и 3400 см^{-1} . Это свидетельствует о депротонировании лиганда при комплексообразовании. Во многом ИК спектр комплексного соединения $\text{NiL}^{49} \cdot \text{NH}_3$ идентичен со спектрами ИК изученных ранее комплексных соединений никеля(II) [36,37,60,61,157]. В ИК спектре комплекса $\text{NiL}^{49} \cdot \text{NH}_3$ наблюдаются также полосы поглощения в области 3375, 3337, 3280 и 3170 см^{-1} , которые следует отнести к симметричным и

антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы аммиака [36,37,49,60,157,159]. Следует также отметить наличие в спектре соединения интенсивной полосы в области 1730 см^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями связи C=O сложно-эфирного заместителя. В ИК спектре исходного лиганда, существующего в свободном состоянии в гидразонной форме А, эта полоса проявляется при $1740\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. Низкочастотное смещение $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ при переходе от лиганда к комплексам может быть обусловлено включением электроноакцепторной группы -COOC₂H₅ в шестичленную систему сопряжения комплекса. В ИК спектре комплекса ряд полос средней и сильной интенсивности в области $1400\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ следует связать с преимущественно валентными и деформационными колебаниями системы сопряжения полуторных связей в пяти- и шестичленных металлоциклах [49,60,61,106].

Выводы о плоском строении комплекса с тридентатной координацией дианионного остатка лиганда, сделанные по результатам ИК спектра, однозначно доказано методом РСА для выращенного монокристалла комплекса $\text{NiL}^{49}\cdot\text{NH}_3$ [60,61,106,152-158]. Монокристаллы $\text{NiC}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ выделены перекристаллизацией $\text{NiL}^{49}\cdot\text{NH}_3$ из раствора смеси метанола и хлороформа. Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Xcalibur (λ CuK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Кристаллы состава $\text{NiC}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ моноклинные с параметрами элементарной ячейки: $a=12.0019(5)$, $b=8.5823(4)$, $c=18.1664(6)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.161(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1869.87(13)$ Å³, $\rho_{(\text{выч.})}=1.659\text{ г/см}^3$, $Z=2$, пр.гр. $P1$. Координаты атомов приведены в табл. 59. Молекула комплекса содержит практически плоские сочлененные пяти- и шестичленные металлоциклы. Дважды депротонированный остаток лиганда H_2L^{49} координирован

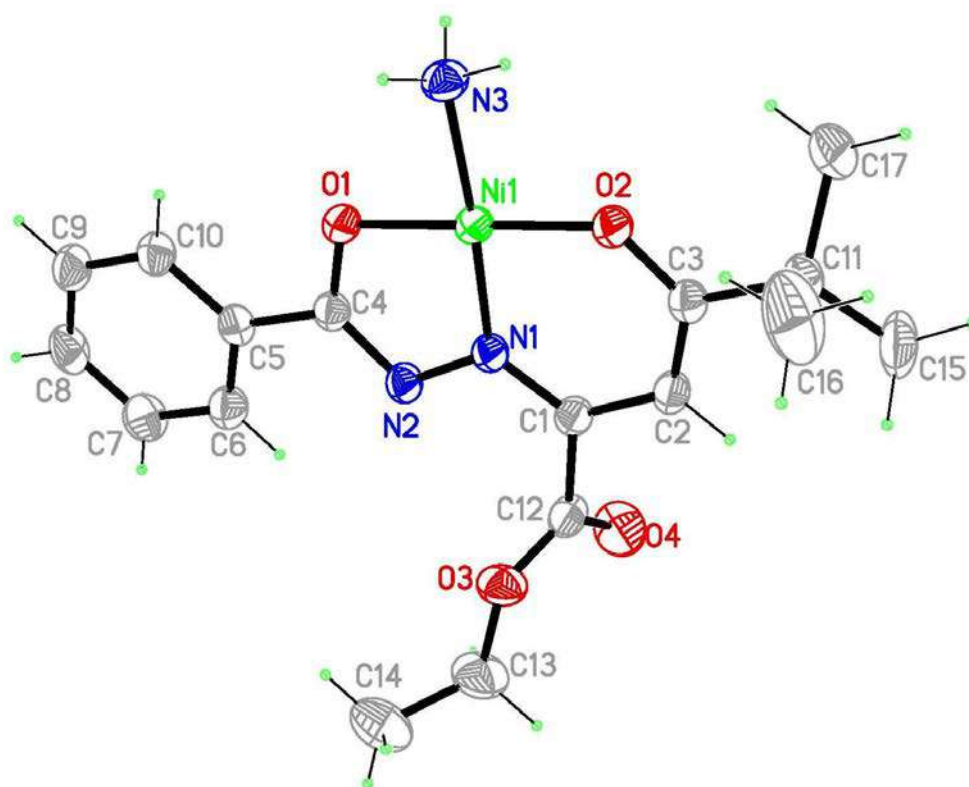


Рис. 48. Кристаллическая структура комплексного соединения $\text{NiL}^{49} \cdot \text{NH}_3$.

атомом никеля через два атома кислорода и атом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате транс- N_2O_2 -координационного узла занимает молекула аммиака (рис. 48). Длина связей $\text{Ni}-\text{O}(1)$ (1,852(2) Å) и $\text{Ni}-\text{O}(2)$ (1,835(2) Å) в кристалле комплекса близки к найденным в координационном полиэдре атомов в изоструктурных комплексах никеля с бензоилгидразоном метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [37,153,158], бензоилгидразоном трифторацетилацетона [36,154,158]. Расстояние $\text{Ni}-\text{N}(1)$ 1,818(8) Å значительно короче, чем $\text{Ni}-\text{N}(1)$ 1,852(6) Å [151,155] и 1,90-1,99 Å [36,92,150,155,160] Å по сравнению с аналогичными образцами, а значение длины связи $\text{Ni}-\text{N}(3)$ 1,933(3) Å хорошо согласуется с литературными данными (табл. 41) [36,60,152,155]. 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) (115,64°) и N(1)NiO(2) объясняется наличием и размерами сопряженных пяти- и шестичленного металлоциклов вокруг центрального иона (табл. 41) [152-154]. Атомы координационного полиэдра NiO(1)O(2)N(1)N(2) лежат в одной плоскости с точностью $\pm 0,2$ Å. Пятичленный (NiO(1)N(1)N(2)C(4)) и шестичленный (NiO(2)N(1)C(1)C(2)-C(3)) металлоциклы практически плоские с точностью $\pm 0.001-0.06$ Å (табл. 41). Рассматриваемые пяти- и шестичленные сопряженные металлоциклы почти копланарны между собой, но двугранный угол между ними несколько отличаются от величин таких углов в других комплексах, такое искажение копланарности двух металлоциклов объясняется присутствием двух объемных [C₂H₅COOC– и (CH₃)₃C–] групп в β-дикетонном фрагменте молекулы комплексного соединения. Наличие сопряжения в двойных и одинарных связях C(1)=N(1), C(1)–C(2), C(2)=C(3), C(3)–O(2) в шестичленном, N(1)–N(2), N(2)=C(4), C(4)–O(1) пятичленном металлоциклах (табл. 41) и образование d–π-дативной связи между d-электронами центрального иона-комплексообразователя и π-орбиталями этих циклов приводит к появлению частичной псевдоароматической системы и способствует сохранению копланарности двух металлоциклов в пространстве. Длины связей C(1)–C(12) (1.507 Å) и C(4)–C(5) (1.483 Å) несколько отличаются от обычных одинарных связей, что указывает на образовании сопряженной системы между бензольным кольцом и пятичленным псевдоароматическим металлхелатом. Единая π-орбиталь ароматического ядра бензоильного фрагмента молекулы лиганда сопряжена с π-электронами двойной связи N(2)=C(4) (1.302 Å) и свободными электронными парами атомов азота и кислорода пятичленного псевдоароматического металлоцикла. Правильность сделанных выводов однозначно доказывают величины валентных углов, O(1)–C(4)–C(5) 118.3 (3) N(2)–C(4)–C(5) 118.7 (3) C(6)–C(5)–C(4) 120.3 (3) C(10)–C(5)–C(6) 120.7 (3) также указывают на наличие

Таблица 40.

Координаты атомов и изотропные параметры в комплексе $\text{NiL}^{49}\cdot\text{NH}_3$.

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C(1)	0.2968 (3)	0.3378 (4)	0.32083 (16)	0.0423 (7)
C(2)	0.1951 (3)	0.2554 (4)	0.31314 (18)	0.0479 (8)
C(3)	0.1603 (3)	0.1468 (4)	0.36242 (18)	0.0459 (7)
C(4)	0.5292 (3)	0.3529 (4)	0.43316 (16)	0.0407 (7)
C(5)	0.6397 (3)	0.4266 (4)	0.44734 (18)	0.0439 (7)
C(6)	0.6798 (3)	0.5357 (4)	0.3984 (2)	0.0553 (9)
C(7)	0.7834 (3)	0.6036 (5)	0.4110 (2)	0.0654 (10)
C(8)	0.8478 (3)	0.5633 (5)	0.4721 (2)	0.0645 (11)
C(9)	0.8092 (3)	0.4565 (5)	0.5214 (2)	0.0625 (10)
C(10)	0.7047 (3)	0.3877 (4)	0.5094 (2)	0.0521 (8)
C(11)	0.0456 (3)	0.0670 (5)	0.3529 (2)	0.0599 (10)
C(12)	0.3203 (3)	0.4623 (4)	0.26495 (18)	0.0494 (8)
C(13)	0.3545 (5)	0.7311 (5)	0.2495 (3)	0.0820 (14)
C(14)	0.3810 (5)	0.8634 (5)	0.2989 (3)	0.0946 (17)
C(15)	−0.0007 (4)	0.0737 (7)	0.2739 (3)	0.108 (2)
C(16)	−0.0336 (4)	0.1493 (7)	0.4036 (4)	0.122 (3)
C(17)	0.0566 (4)	−0.1051 (5)	0.3742 (3)	0.0868 (16)
N(1)	0.3702 (2)	0.3111 (3)	0.37461 (13)	0.0398 (5)
N(2)	0.4691 (2)	0.3967 (3)	0.37572 (14)	0.0428 (6)
N(3)	0.3512 (3)	0.0351 (4)	0.53358 (16)	0.0486 (7)
O(1)	0.49691 (18)	0.2444 (3)	0.47896 (11)	0.0433 (5)
O(2)	0.21616 (18)	0.1060 (3)	0.42123 (12)	0.0456 (5)
O(3)	0.3188 (2)	0.6014 (3)	0.29446 (14)	0.0595 (7)
O(4)	0.3328 (3)	0.4345 (4)	0.20182 (14)	0.0811 (10)
Ni	0.35566 (4)	0.17510 (6)	0.45039 (3)	0.03922 (17)

Таблица 41.

Основные длины связей и величины валентных углов в $\text{NiL}^{49}\cdot\text{NH}_3$.

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
C(1)—C(2)	1.413 (4)	C(9)—C(10)	1.186 (4)
C(1)—C(12)	1.507 (4)	C(11)—C(15)	1.475 (6)
C(1)—N(1)	1.310 (4)	C(11)—C(16)	1.454 (4)
C(2)—C(3)	1.369 (5)	C(11)—C(17)	1.396 (3)
C(3)—C(11)	1.542 (5)	C(12)—O(3)	1.818 (2)
C(3)—O(2)	1.288 (4)	C(12)—O(4)	1.933 (3)
C(4)—C(5)	1.483 (4)	C(13)—C(14)	1.852 (2)
C(4)—N(2)	1.302 (4)	C(13)—O(3)	1.835 (2)
C(4)—O(1)	1.317 (4)	N(1)—N(2)	1.396 (5)
C(5)—C(6)	1.390 (5)	N(1)—Ni	1.818 (8)
C(5)—C(10)	1.387 (5)	N(3)—Ni	1.933 (3)
C(6)—C(7)	1.385 (5)	O(1)—Ni	1.531 (6)
C(7)—C(8)	1.373 (6)	O(2)—Ni	1.309 (4)
C(8)—C(9)	1.374 (6)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
C(2)—C(1)—C(12)	118.1 (3)	O(3)—C(13)—C(14)	107.5 (3)
N(1)—C(1)—C(2)	122.7 (3)	C(1)—N(1)—N(2)	110.2 (4)
N(1)—C(1)—C(12)	119.2 (3)	C(1)—N(1)—Ni	109.4 (3)
C(3)—C(2)—C(1)	124.1 (3)	N(2)—N(1)—Ni	111.4 (3)
C(2)—C(3)—C(11)	121.5 (3)	C(4)—N(2)—N(1)	122.8 (4)
O(2)—C(3)—C(2)	124.4 (3)	C(4)—O(1)—Ni	125.7 (4)
O(2)—C(3)—C(11)	114.0 (3)	C(3)—O(2)—Ni	108.0 (4)
N(2)—C(4)—C(5)	118.7 (3)	C(12)—O(3)—C(13)	117.8 (3)
N(2)—C(4)—O(1)	122.9 (3)	N(1)—Ni—N(3)	126.6 (2)
O(1)—C(4)—C(5)	118.3 (3)	N(1)—Ni—O(1)	115.64 (18)
C(6)—C(5)—C(4)	120.3 (3)	N(1)—Ni—O(2)	107.7 (3)
C(10)—C(5)—C(4)	120.7 (3)	O(1)—Ni—N(3)	109.74 (18)
C(10)—C(5)—C(6)	119.0 (3)	O(2)—Ni—N(3)	126.3 (2)
C(7)—C(6)—C(5)	120.5 (4)	O(2)—Ni—O(1)	117.3 (3)
C(8)—C(7)—C(6)	120.2 (4)	C(16)—C(11)—C(3)	175.73 (13)
C(7)—C(8)—C(9)	120.2 (3)	C(16)—C(11)—C(17)	83.88 (10)
C(8)—C(9)—C(10)	120.2 (4)	C(17)—C(11)—C(3)	95.81 (10)
C(5)—C(10)—C(9)	120.0 (4)	O(3)—C(12)—C(1)	91.85 (12)
C(15)—C(11)—C(3)	112.4 (3)	O(4)—C(12)—C(1)	88.46 (12)
C(15)—C(11)—C(16)	109.9 (4)	O(4)—C(12)—O(3)	179.47 (11)

единой π -р- π -сопряженной системы.

Упаковка структурных единиц в кристалле $\text{NiL}^{49}\cdot\text{NH}_3$ показана на рис.49. Координированная молекула аммиака участвует в межмолекулярных водородных связях $\text{N}(3)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(1)$ ($-x, -y+1, -z+1$) и $\text{N}(3)\text{--H}(2)\cdots\text{N}(2)$ ($-x+1, -y+1, -z+1$), приводящих к образованию centrosymmetric димера. Молекулы расположены по центрированному мотиву таким образом, что пяти- и шестичленные металлоциклы образуют друг с другом псевдостопки вдоль оси x .

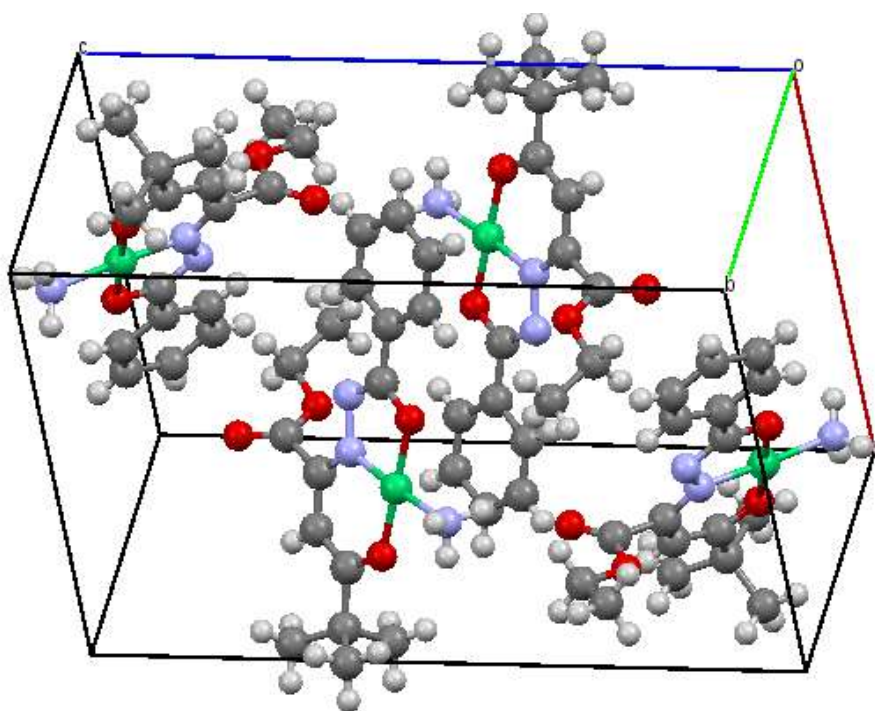


Рис. 49. Проекция кристаллической упаковки молекул на плоскость ac .

Спектр ПМР исследуемого комплекса представляет следующую информацию. Спектр ПМР соединения в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMSO-d}_6$ с замещенным ароилгидразоном β -кетоефира очень похож на спектры комплексов никеля с различными ацил- и ароилгидразонами β -дикетон, β -кетальдегидов и β -кетоефиров (рис. 50). Следует отметить, что сигналы от протонов этильного радикала сложноэфирной $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}$ -группы, как и от других концевых протонов четко проявляются. Сигналы в виде триплета от трех протонов CH_3 группы зафиксированы при δ 1,36 м.д., а протоны $-\text{CH}_2-$

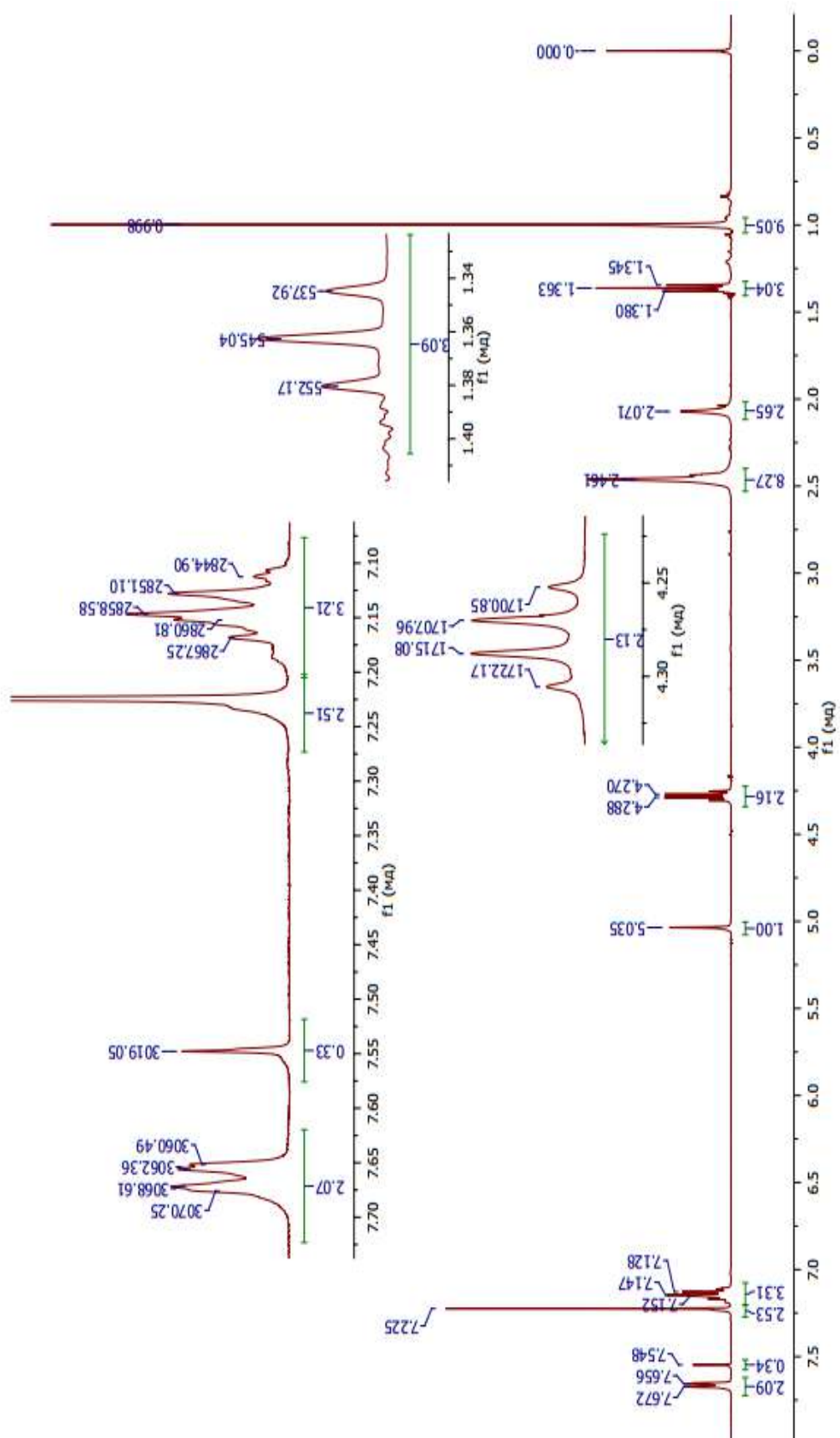


Рис. 50. Спектр ПМР комплексного соединения $\text{NiL}^{49}\text{NH}_3$ в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMSO-d}_6$.

группы резонируют в виде квадруплета при δ 4,28 м.д., соответственно, с соотношением интегральной интенсивности как 3:2 и с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) $J_{AB}=7$ Гц.

Сигналы от одиночного винильного протона наблюдаются при δ 5.03 м.д., а девять протонов *трет*-C₄H₉-группы, в виде четкого синглета, резонируют при δ 1.00 м.д. Мультиплетные сигналы от протонов ароматических ядер гидразонного фрагмента молекулы резонируют с центрами при δ 7,14 и 7,67 м.д. Вид сигналов несколько усложнен ввиду их перекрывания. Сигнал от протонов координированной молекулы аммиака в виде синглета с интенсивностью 3 Н зафиксирован при δ 2.07 м.д.

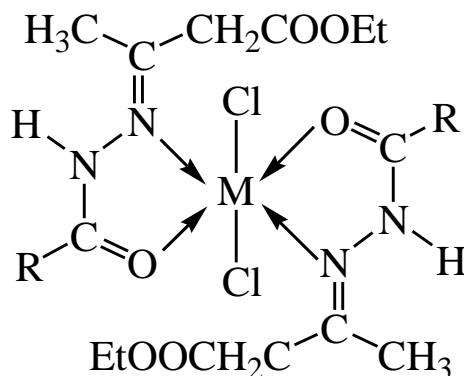
Таким образом, в результате исследований методами ИК-, ПМР-спектроскопии и РСА авторы установили, что в процессе комплексообразования, независимо от геометрического строения исходных лигандов, происходит раскрытие 5-гидроксипиразолинового цикла. Дважды депротонированный остаток 1-бензоил-3-арил-5-гидрокси-2-пиразолинов в линейной енгидразин- α -оксиазинной форме координируется к центральному иону тремя донорными атомами (N,O₂), образуя сопряженные пяти- и шестичленный псевдоароматические металлоциклы [NiN₂O₂], четвертое место которого занято молекулой аммиака.

5.3. Комплексные соединения металлов с ацил- и ароилгидразонами производных ацетоуксусного эфира

5.3.1. Молекулярные комплексы никеля(II) и кобальта(II) на основе ацил- и ароилгидразонов ацетоуксусного эфира

В зависимости от природы металла и рН среды авторами [73,88,96-98,102,103] были получены для ряда ацилгидразонов АУЭ два типа комплексов: общей формулы $M(H_2L)_2Cl_2$, где $M=Ni(II)$, $Co(II)$, H_2L – лиганды ($H_2L^{58}-H_2L^{63}$), и с анионами HL^- общей формулы комплексов $M(HL)_2$, где $M=Ni(II)$, $Cu(II)$; HL – анионы лигандов ($H_2L^{58}-H_2L^{63}$) [104-106,111,121]. При

взаимодействии хлоридов металлов с ацилгидразонами ацетоуксусного эфира в спиртово-ацетоновой среде получают комплексы присоединения, отвечающие общему составу $M(H_2L)_2Cl_2$:



XXXII

$M=Ni(II)$: $R=4-CH_3O-C_6H_4$ [$Ni(H_2L^{58})_2Cl_2$], $R=C_6H_5$ [$Ni(H_2L^{59})_2Cl_2$], $R=4-NO_2-C_6H_4$ [$Ni(H_2L^{60})_2Cl_2$], $R=CH_3$ [$Ni(H_2L^{61})_2Cl_2$], $R=C_2H_5$ [$Ni(H_2L^{62})_2Cl_2$], $R=i-C_3H_7$ [$Ni(H_2L^{63})_2Cl_2$],

$M=Co(II)$: $R=4-CH_3O-C_6H_4$ [$Co(H_2L^{58})_2Cl_2$], $R=C_6H_5$ [$Co(H_2L^{59})_2Cl_2$], $R=4-NO_2-C_6H_4$ [$Co(H_2L^{60})_2Cl_2$], $R=CH_3$ [$Co(H_2L^{61})_2Cl_2$], $R=C_2H_5$ [$Co(H_2L^{62})_2Cl_2$], $R=i-C_3H_7$ [$Co(H_2L^{63})_2Cl_2$].

Схема 31

В ИК спектрах комплексных соединений положения и интенсивность $\nu_{(C=O)}$ сложноэфирной группировки не показывает заметных изменений по сравнению со спектрами исходных лигандов. Положение полос поглощения $\nu_{(C=O)}$ и $\nu_{(C=N)}$ смещается в длинноволновую область на $20-40\text{ см}^{-1}$ и $5-10\text{ см}^{-1}$ соответственно. Валентные колебания связи претерпевают высокочастотный сдвиг на 20 см^{-1} , при этом наблюдается некоторое уширение полос поглощения. Общий вид изменений в спектрах ИК при переходе от лигандов к их комплексам не зависит от структуры заместителя в ацильной части [60,61,73,88]. Следует только отметить существенно меньший сдвиг полосы поглощения “амид I” при комплексообразовании *para*-нитробензоилгидразона ацетоуксусного эфира (H_2L^{60}). Это может быть связано с тем, что электроноакцепторная NO_2 -группа в *para*-положении ароматического ядра

уменьшает электронную плотность на атоме кислорода гидразонной группировки, понижая тем самым её координационную способность [167,168].

Сравнение спектральных свойств комплексов присоединения Ni(II) и Co(II) с имеющимися в литературе данными по координационным соединениям ацилгидразонов монокарбонильных соединений [95,184] однозначно показывает, что потенциально тридентатные ацилгидразоны АУЭ координируются с ионами металлов только через амидный атом кислорода и азометиновый атом азота. Авторами [73,88] ранее было показано, что исходные лиганды согласно данным ПМР спектроскопии (табл. 40–43), существуют в основном в ацилгидразонной таутомерной форме ($A_{E,Z}$). Следует отметить, что спектры поглощения лигандов в УФ области (табл. 42) похожи на спектры поглощения насыщенных семикарбазонов и характеризуются интенсивной полосой при $\sim 43000 \text{ см}^{-1}$ и перегибом при $\sim 37000 \text{ см}^{-1}$ (табл. 42) малой интенсивности которые относятся соответственно, к $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходам [60,162].

Таблица 42.

УФ спектры растворов ацилгидразонов АУЭ в этаноле*

R	Соединение	Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода				Полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода	
		$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	ϵ	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	ϵ	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	ϵ
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	H_2L^{58}	—	—	38900	18300	—	—
C_6H_5	H_2L^{59}	43400	13200	38900	12800	—	—
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	H_2L^{60}	—	—	38200	22500	—	—
CH_3	H_2L^{61}	43100	12900	—	—	(37000)	(2000)
Примечание * – в скобках приведены положение и интенсивности перегибов.							

Относительно коротковолновое положение максимума поглощения обусловлено по-видимому, π -р- π сопряжением в гидразонном фрагменте [60,61,73]. Спектр поглощения H_2L^2 характеризуется также полосой при $\sim 43400 \text{ см}^{-1}$, относящейся к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, локализованному в бензольном кольце [35-37]. В спектрах поглощения H_2L^{58} и H_2L^{60} наблюдается одна широкая и наиболее интенсивная полоса, как и в спектрах *пара*-дизамещенных производных бензола. По-видимому, полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода гидразонного фрагмента в этих спектрах перекрывается с полосой $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, локализованного в бензольном кольце, о чем свидетельствует большая ширина и интенсивность указанной полосы. Спектры поглощения комплексов в УФ области (табл. 43) аналогичны спектрам поглощения соответствующих лигандов. Комплексообразование с металлом, как это наглядно видно из рис. 51, приводит к почти двухкратному увеличению интенсивности поглощения лиганда, а также к появлению дополнительной полосы переноса заряда в длинноволновой части УФ спектров [27]. Батохромное смещение полосы переноса заряда во внутрикомплексных соединениях Ni(II) по сравнению с $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{61})_2\text{Cl}_2$ свидетельствует о сближении энергетических уровней молекулярных орбиталей, локализованных на центральном атоме и лиганде между которыми происходит перенос электрона. Водные растворы комплексов присоединения кобальта(II) $\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{61})_2\text{Cl}_2$ имеют светло-розовую окраску. В спектрах поглощения этих растворов в видимой области спектра наблюдаются полосы при ~ 8700 , $\sim 19600 \text{ см}^{-1}$, а также перегиб при 21750 см^{-1} (табл. 43). Появление первых двух полос согласуется с энергиями переходов в диаграмме Танабе и Сугано [185] при величине $\Delta = 8700 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы относятся соответственно к переходам ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ иона кобальта(II) в октаэдрическом поле лиганда. Перегиб при 21750 обусловлен спин-орбитальным взаимодействием в состоянии ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ [185]. Полоса перехода ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$, ожидаемая

согласно диаграмме Танабе и Сугано в области 16400 см^{-1} , не наблюдается по известной причине [186].

Растворы комплексов кобальта(II) в ДМФА имеют синюю окраску и характеризуются в спектрах поглощения полосами при ~ 6800 , $\sim 14800\text{ см}^{-1}$ с перегибом при 16200 см^{-1} (табл. 43), интенсивности которых на один-два порядка больше интенсивности полос водных растворов комплексов. Обнаруженные полосы относятся к ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ перехода тетраэдрического окружения кобальта(II), в то время как перегиб при 16200 см^{-1} обусловлен расщеплением ${}^4T_1(P)$ уровня в результате спин-орбитального взаимодействия [36,37,127]. Энергия ненаблюдаемого длинноволнового ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$ перехода, определяющего величину Δ , а также параметр Рака B^1 , были вычислены согласно [187,188] из данных спектров поглощения и сведены в табл. 44.

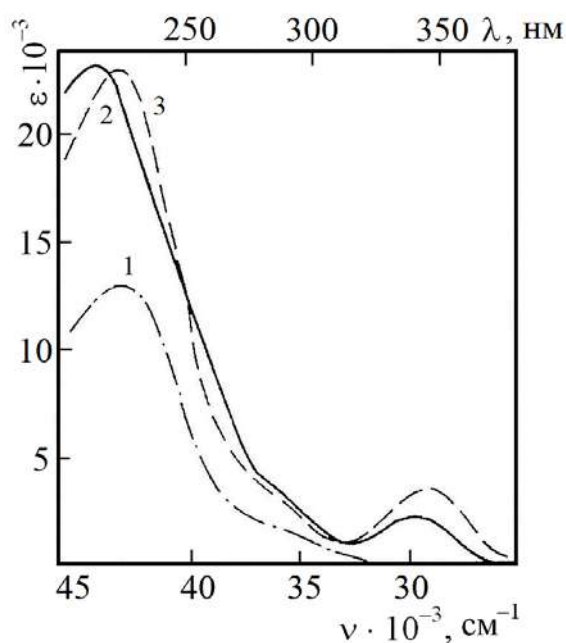


Рис.51.Спектры поглощения лиганда H_2L^{61} (1), $Co(H_2L^{61})_2Cl_2$ (2) и $Ni(H_2L^{59})_2Cl_2$ (3) в растворе этанола

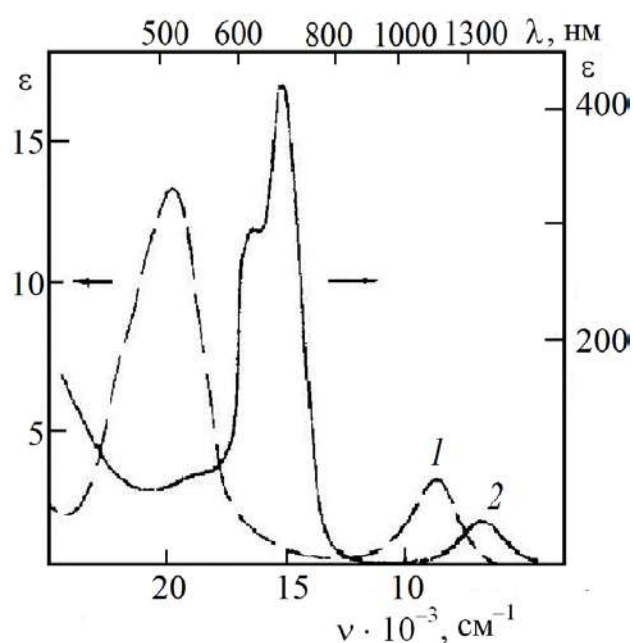


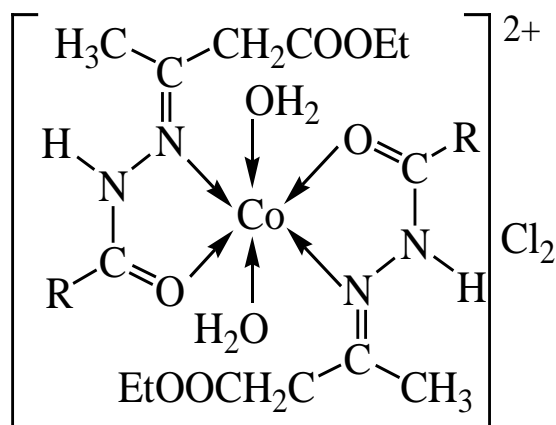
Рис.52. Спектры поглощения раствора комплекса $Co(H_2L^{61})_2Cl_2$ в воде(1) и ДМФА (2).

Значения $\mu_{эфф.}$ комплексов в твердом состоянии (табл. 43) отвечают октаэдрическому окружению ионов никеля(II) и кобальта(II) с соответ-

венно двумя и тремя неспаренными электронами. Завышенные по сравнению с чисто спиновым значением магнитного момента для трех электронов (3,89 М.Б.) величины $\mu_{\text{эфф.}}$ для комплексов кобальта(II) связаны, по-видимому, с большим вкладом орбитальной составляющей.

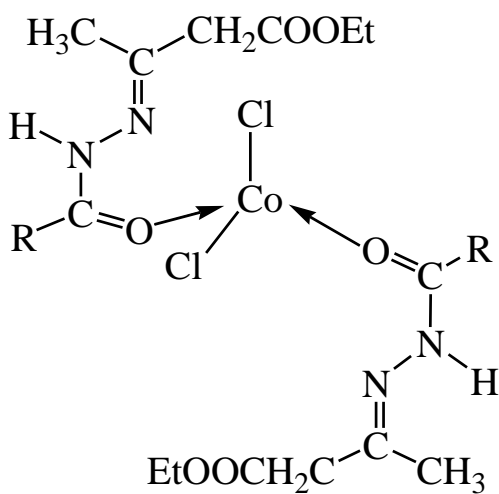
Таким образом, полученные результаты позволили авторам передать строение молекулярных комплексов никеля(II) и кобальта(II) с ацилгидразонами АУЭ в твердом состоянии формулой (XXXII). В этой молекуле лиганды находятся в гидразонной форме и занимают четыре координационных места в экваториальной плоскости иона металла, а координированные анионы хлора дополняют координационное число иона металла до шести, занимая две аксиальные положения октаэдрического полиэдра.

Спектры поглощения этанольных растворов комплексов в УФ-области (табл. 43, рис. 51 и 52) аналогичны спектрам поглощения соответствующих лигандов. Комплексообразование с металлом приводит к почти двухкратному увеличению интенсивности поглощения лиганда, а также к появлению дополнительной полосы переноса заряда в УФ спектре [189]. Результаты измерения электропроводности растворов рассматриваемых комплексов присоединения кобальта(II) в воде и в ДМФА существенно отличаются между собой (табл. 44). Величины молярной электропроводности водных растворов комплексов (XXXIII) соответствуют электролиту типа 1:2, тогда как в ДМФА комплексы выступают практически как неэлектролиты [190]. Сопоставление полученных данных по спектрам поглощения и измерения электропроводности комплексов приводит к выводу, что в воде они теряют два хлора, места которых занимают две молекулы воды, дополняя координационное число кобальта(II) до шести [96,97]:



XXXIII

Иной результат получается при анализе результатов, полученных для растворов этих соединений в ДМФА. Так, практически неэлектролитический характер комплексов указывает на координацию двух ионов хлора к кобальту(II), а спектры поглощения однозначно свидетельствуют о тетраэдрическом строении комплексов (XXXIV). Следовательно, последнее может реализоваться при условии монодентатности лигандов к иону Co(II). По-видимому, в ДМФА остается координированным амидный атом кислорода лиганда и разрывается координационная связь азометинового атома азота с центральным ионом, как это было установлено для комплексов присоединения кобальта(II) с тиосемикарбазами кетонов в растворах [191].



XXXIV

Таблица 43.

Значения $\mu_{\text{эфф.}}$ * и данные УФ спектров растворов комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ацил- и ароилгидразонами ацетоуксусного эфира в растворе этанола**.

Соединение	$\mu_{\text{эфф.}}$, М.Б.	Интралигандные полосы			Полоса переноса заряда		
		$\nu_{\text{макс.}}$	ε	$\nu_{\text{макс.}}$	ε	$\nu_{\text{макс.}}$	ε
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$	5,12	43 200	27 500	(38 550)	(18 500)	(23 800)	(4 400)
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{61})_2\text{Cl}_2$	4,91	44 000	23 400	37 000	4 200	29 500	2 200
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{58})_2\text{Cl}_2$	3,37	—	—	38 170	40 900	26 700	3 180
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$	3,41	43 850	24 000	(38 910)	(20 000)	28 000	2 700
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{60})_2\text{Cl}_2$	2,67	—	—	38 170	36 800	(29 400)	(13 400)
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{61})_2\text{Cl}_2$	3,43	43 000	23000	(37 000)	(3 600)	29 000	3 500
Примечания: * - определены для твердого состояния при $T = 300 \text{ K}$, ** - положение и интенсивности перегиба приведены в круглых скобках.							

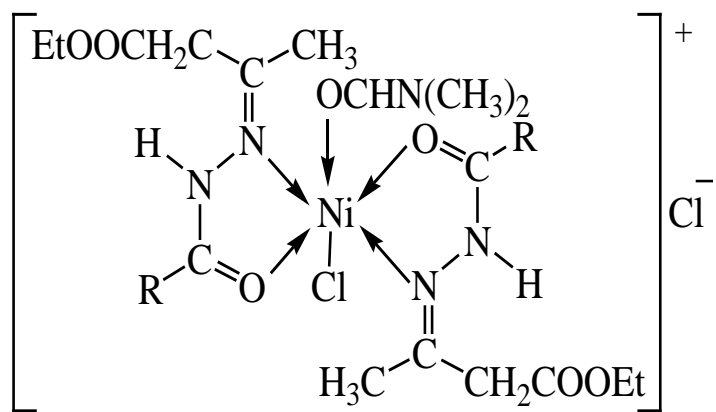
Таблица 44.

Данные спектров поглощения в видимой и ближней ИК области, параметр Рака (B^1), энергия стабилизации кристаллическим полем (Δ), молярная электропроводность (χ) и $\mu_{\text{эфф.}}$ кобальта(II) и никеля(II) с ацил- и ароилгидразонами ацетоуксусного эфира в растворах.

Соединение	Растворитель	Цвет р-ра	$\nu_{\text{макс.}} (10^{-3}, \text{см}^{-1})$ – эл/моль см*	B^1	Δ	$\chi_{\text{ом}}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$	$\mu_{\text{эфф.}}, \text{М.Б.}$
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$	H_2O ДМФА	розовый синий	(21,7–8,8); 19,6–14,0; 8,7–2,6 16,0–180; 14,8–270; 6,8–30	– 695	– 3875	320 39,8	5,02 4,92
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{61})_2\text{Cl}_2$	H_2O ДМФА	розовый синий	(21,75–8,0); 19,6–13,3; 8,8–3,3 16,2–300; 14,8–429; 6,8–40	– 696	– 3920	272 36,5	5,12 4,80
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$	H_2O ДМФА	св.-голуб, зеленый	(26,6–125) ; 15,9–5,1** ; 9,6–7,3 (24,4–2,80); 14,3–9,56; 8,4–8,0	900 880	9600 8400	258 74	3,49 3,39
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^6)_2\text{Cl}_2$	H_2O ДМФА	св.-голуб., зеленый	(26,3–120); 15,6–6,2** ; 9,5–8,0 (24,4–18,4; 14,4–8,2***; 8,3–7,5	887 884	9500 8300	273 74	3,41 3,93
$\text{Ni}(\text{HL}^{58})_2$	CCl_4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Py	зеленый жел.-зел., тем.-зел.	(15,74–23,0); 9,5–8,4 (16,2–22,0); 10,0–14,8 11,4–17,6	– – –	9500 10000 11360	– – –	– – –
$\text{Ni}(\text{HL}^{59})_2$	CCl_4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	жел.-зел., зеленый,	(15,7–18,0); 9,5–12,5 (16,4–11,5); 9,7–13,4	– –	9400 9700	– –	3,26 –
$\text{Ni}(\text{HL}^{60})_2$	CCl_4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	жел.-зел., зеленый,	(15,7–18,0); 9,5–12,5 (16,3–14,8); 10,0–12,0	– –	9620 10000	– –	3,24 –
Примечания: * – положения и интенсивности перегибов приведены в круглых скобках, ** – наблюдается дополнительный перегиб при 14000 см^{-1} , *** – наблюдается дополнительный перегиб при 16100 и 12700 см^{-1} .							

Приведенное заключение о различной конфигурации комплексов Co(II) в зависимости от растворителя подтверждается также их магнитными моментами. Как и ожидалось [186], значения $\mu_{\text{эфф.}}$ растворов комплексов в воде оказались несколько выше, чем растворов этих соединений в ДМФА (табл. 44). В спектрах поглощения молекулярных комплексов никеля(II) $\text{Ni(H}_2\text{L}^2)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ni(H}_2\text{L}^4)_2\text{Cl}_2$ в воде и ДМФА имеются полосы в области ~ 9000 , $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$ и перегиб при $\sim 25000 \text{ см}^{-1}$ (рис.53, табл. 44), которые характерны для октаэдрического окружения никеля(II) [186]. Обнаруженные полосы относятся к ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ и ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ переходам никеля(II) в поле октаэдрической симметрии. Перегиб при $\sim 13000 \text{ см}^{-1}$ связан с расщеплением ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ -уровня в результате спин-орбитального взаимодействия. Величины расщепления кристаллическим полем Δ и параметры Рака B^1 , рассчитанные из спектров поглощения согласно [9,27,187,188], приведены в табл. 44.

Водные растворы комплексов имеют светло-голубую, растворы в ДМФА $[\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2]$ – зелёную окраску. Величины $\mu_{\text{эфф.}}$ комплексов, измеренные методом ПМР в этих растворителях, близки между собой и подтверждают октаэдрическое строение комплексов (XXXV). Результаты измерения молярной электропроводности, спектры поглощения и значения $\mu_{\text{эфф.}}$ комплексов присоединения никеля(II) в воде указывает на их октаэдрическое строение, подобное строению VII аналогичных по составу комплексов кобальта(II). В то же время в ДМФА комплексы Ni(II) выступают уже как двухионные электролиты типа 1:1 (табл. 44) [190], что может свидетельствовать с учетом их октаэдрического строения о замещении диссоциирующего в раствор одного координационно связанного иона хлора на молекулу ДМФА. Такое предположение подтверждается также сравнением спектров поглощения молекулярных комплексов никеля(II) в воде и ДМФА. В растворе ДМФА наблюдается батохромное смещение полос поглощения на



XXXV

1200 cm^{-1} и появление дополнительного перегиба при 16100 cm^{-1} [187-189]. Наблюдаемый перегиб, отсутствующий в спектрах водных растворов комплексов, очевидно, обусловлен изменением аксиальной симметрии октаэдрического многогранника.

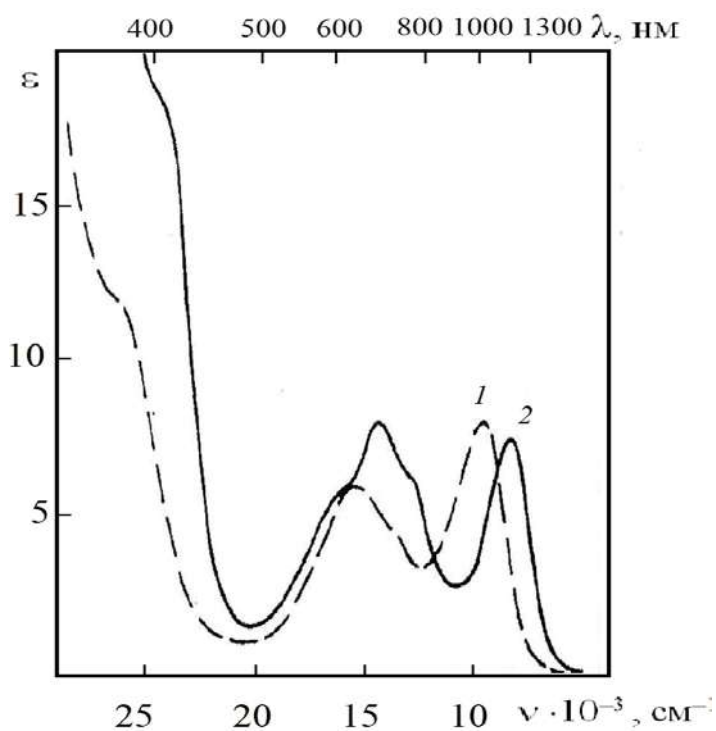


Рис.53. Спектры поглощения растворов комплекса $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{Cl}_2$ в воде – (1) и ДМФА – (2).

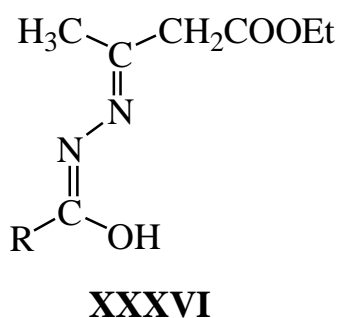
Таким образом, на основании изложенных результатов молекулярным комплексам никеля(II) в ДМФА учеными было приписано вышеприведенное схематическое строение (XXXV).

5.3.2. Внутрикислотные соединения никеля(II), кобальта(II) и меди(II) на основе ацил- и ароилгидразонов ацетоуксусного эфира

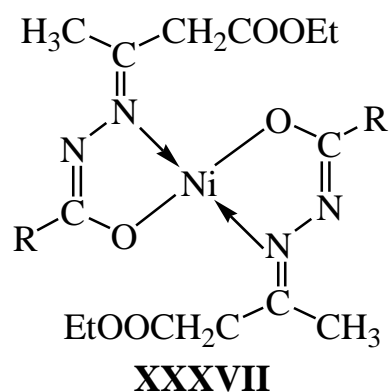
Обработкой вышеописанных молекулярных комплексов никеля(II) на основе ароилгидразонов АУЭ (XXXIII) разбавленным раствором КОН до pH 7–9 в водно-ацетоновой среде авторами [192,193] были получены комплексы, отвечающие согласно данным элементного анализа составу $\text{Ni}(\text{HL})_2$, где HL монодепротонированный лиганд [27,36,37]. Комплексы меди(II) аналогичного состава могут быть получены двумя методами: взаимодействием водного раствора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со спиртовым раствором лиганда при последующем добавлении водного раствора аммиака или смешиванием растворов ацетата меди(II) и лиганда при соотношении 1:2. Поскольку исходные лиганды существуют в растворах в виде равновесной смеси двух стерических изомеров (Е и Z) таутомерных гидразонной I А и енгидразинной I Б форм, можно было предполагать [192], что ВКС возникают благодаря замещению протона при первом атоме азота енгидразинной таутомерной формы I Б с образованием хелатной сопряженной системы, как это имеет место в ВКС никеля и меди с β -аминовинилькетонами [192,193]. Однако, спектральные данные комплексов не согласуются с этим предположением. Сравнение спектральных свойств комплексов $\text{M}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2$ с имеющимися данными о ацилгидразонов монокарбонильных соединений [37,60,61,80,81,98] показывает, что ацилгидразоны АУЭ координируют ионы Ni(II) и Co(II) только амидным атомом кислорода и азометиновым атомом азота.

В ИК спектрах комплексов (XXXVII) наблюдается интенсивная полоса в области $1738\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, которую следует отнести к $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ несопряженной

сложноэфирной группировки. При образовании ВКС через енгидразинную таутомерную форму полоса валентных колебаний этой связи должна была показывать существенно длинноволновый сдвиг вследствие включения C=O-связи в состав сопряженного цикла. Исчезновение в ИК спектрах комплексных соединений полос поглощения в области валентных колебаний N–H-связи и полос, обусловленных колебаниями амидной группировки, наряду с появлением двух интенсивных полос поглощения при 1380 и 1550 см⁻¹, которые следует связать с валентными колебаниями $\nu_{(N=C-O)^-}$ азинной связи [59], позволяет заключить, что монодепротонированные лиганды существуют в комплексах (XXXVII) в α -оксиязинной таутомерной форме XXXVI, возникающей из гидразонной таутомерной формы I А. Полоса $\nu_{(C=O)}$ сложноэфирной группы не испытывает сколь-либо существенных смещений при переходе от лигандов к соответствующим ВКС (XXXVIII), следовательно, эта группа не принимает участия в образовании координационной связи с ионами металлов. Итак, данные ИК спектроскопии позволяют сделать предварительный вывод, что в твердом состоянии ВКС имеют схему строения (XXXVII):



R=C₆H₄X-*n*: X=CH₃O (H₂L⁵⁸),
H (H₂L⁵⁹), NO₂ (H₂L⁶⁰).



R=C₆H₄X-*n*: X=CH₃O [Ni(HL⁵⁸)₂],
H [Ni(HL⁵⁹)₂], NO₂ [Ni(HL⁶⁰)₂].

Таким образом, образование пятичленного хелатного цикла оказывается в данном случае энергетически более выгодным, чем образование

изомерного ему шестичленного цикла. Сравнение полученных результатов с ранее проведенными исследованиями строения ВКС ацилгидразонов салицилового альдегида [28,36,37,194] показывает, что имеется существенная разница в комплексообразующих свойствах этих, на первый взгляд близких по строению, лигандов. Так, в случае комплексов на основе бензоилгидразона салицилового альдегида образуются шестичленный цикл в противоположность пятичленному для выбранных лигандов [27,28,36,37]. По-видимому, это связано с большей кислотностью протона при ОН-связи в ацилгидразонах салицилового альдегида по сравнению с кислотностью протона при первом атоме азота энгидразинной таутомерной формы I Бз [167,168,193].

Учеными было отмечено, что в закреплении в комплексах металлов с 1-ароил-3,5-диметил-5-гидроксипиразолинами, рассмотренными в работах [25, 41,61,73,88,116,195-198], депротонированной формы, аналогичной (XXXVII), является больше исключением, чем характерной особенностью этих лигандов. Следовательно, природа исходного β -дикарбонильного соединения не только определяет возникновение той или иной таутомерной формы или смеси таутомерных форм в продуктах их конденсации с ацилгидразинами, но и является причиной образования координационных соединений определенных типов.

Дополнительные заключения о стереохимии обсуждаемых ВКС никеля(II) в твердом состоянии были сделаны из значений $\mu_{эфф.}$, которые в XXXVII при $X=OCH_3$, H и NO_2 равны соответственно 3,37, 3,41 и 2,67 М.Б. ($T=293K$) [110-112,198]. Первые два соединения имеют обычные для октаэдрических комплексов значения эффективных магнитных моментов, что, вероятно, указывает на ассоциацию мономеров до октаэдра за счет дополнительной координации атомов кислорода α -оксазинного фрагмента молекул лигандов, как это имеет место в ВКС никеля(II) с бензоилгидразо-

нами моно- и дикарбонильных соединений [101-105,199]. Аномальная величина $\mu_{\text{эфф.}}$ для комплекса никеля(II) с $X=\text{NO}_2$ авторы связывают с тем, что плоско-квадратные мономеры не полностью превратились в октаэдрические ассоциаты [37,61,88].

Методами ИК, электронной спектроскопии и магнетохимии авторами работ [27-29] изучено строение ВКС никеля(II) с ароилгидразонами АУЭ в растворах CCl_4 , этанола и пиридина. Соединения $\text{Ni}(\text{HL}^{58})_2$, $\text{Ni}(\text{HL}^{59})_2$ и $\text{Ni}(\text{HL}^{60})_2$ имеют в спектрах поглощения полосу при $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для октаэдрических комплексов никеля(II) и относится к ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ переходу. Из-за значительного батохромного смещения полоса переноса заряда ($\sim 6000 \text{ см}^{-1}$) (см. табл. 43) в спектрах этих комплексов маскируется полоса перехода ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, а полоса перехода ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ наблюдается в виде перегиба (рис.54, табл. 44). В виду этого обстоятельства не удалось рассчитать параметра Рака B^1 . Обсуждаемые внутрикомплексные соединения, как и следовало ожидать, являются неэлектролитами, а величина $\mu_{\text{эфф.}}$ в CCl_4 подтверждает вывод об их октаэдрическом строении. Поскольку лиганд в твердой фазе координирован бидентатно (через $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}$ амида), октаэдрическая конфигурация $\text{Ni}(\text{II})$ в растворах может реализоваться при выполнении одного из трех условий:

- координация двух молекул растворителя;
- межмолекулярной ассоциации комплексов, как в комплексе $\text{Ni}(\text{II})$ с бензоилгидразоном ацетона [60,61,88];
- координации $\text{C}=\text{O}$ -группы сложноэфирного фрагмента.

Изучение концентрационной зависимости интенсивности полосы при 9400 см^{-1} для $\text{Ni}(\text{HL}^{59})_2$ в CCl_4 в интервале концентраций $1,5 \cdot 10^{-2} - 3,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л показало, что растворы комплексных соединений подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера. Поэтому можно исключить возможность ассоциации комплексных мономерных единиц. Учитывая координационную инертность

CCl_4 можно полагать, что в этом растворителе октаэдрическое строение комплексов никеля(II) реализуется за счет выполнения третьего условия, а именно при дополнительной координации сложноэфирного фрагмента ($\text{C}=\text{O}$) молекулы лиганда.

Сравнение ИК спектров комплексных соединений в твердом состоянии и в растворе CCl_4 показывает, что в растворе происходит низкочастотное смещение $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ на 15 см^{-1} с неизменным положением остальных полос поглощения, что подтверждает сделанный вывод. Очевидно координационная связь никеля(II) с $\text{C}=\text{O}$ -группой должна быть весьма слабой и легко разрываться в сильно координирующих растворителях.

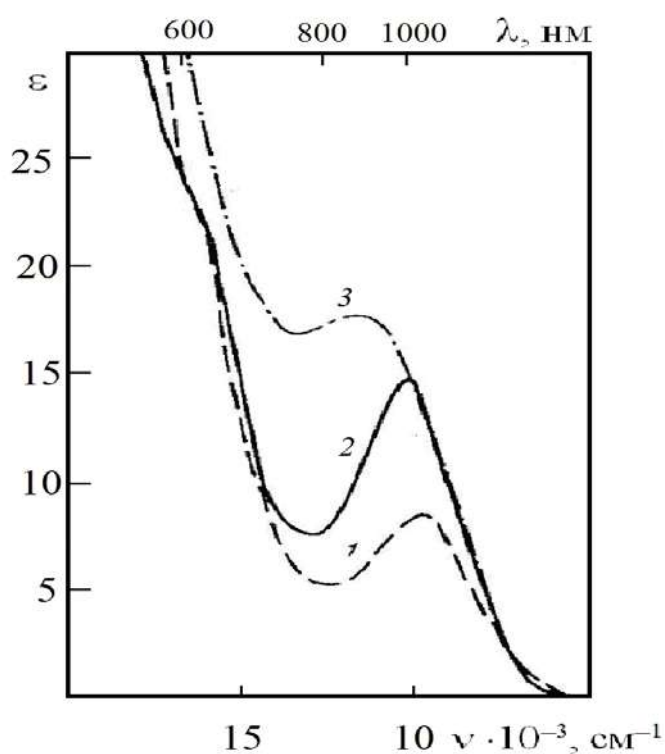
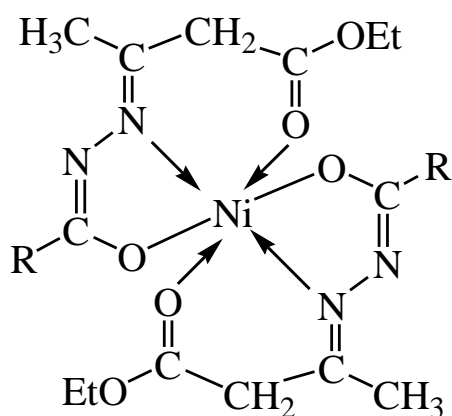


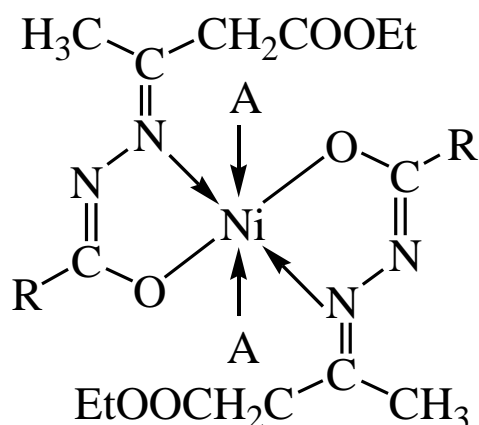
Рис.54. Спектры поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{58})_2$ в CCl_4 (1), этаноле (2) и ДМФА (3).

Сопоставление спектров поглощения растворов комплексных соединений в использованных растворителях показывает, что длинноволновая полоса, обусловленная октаэдрической конфигурацией комплекса $\text{Ni}(\text{II})$, испытывает гипсохромный сдвиг в ряду указанных растворителей на 500 и

2000 cm^{-1} соответственно. Вероятно, это следует рассматривать как увеличение силы кристаллического поля комплексов в спирте и пиридине за счет координации молекул растворителя вместо C=O-группы сложноэфирного фрагмента остатка лиганда. Основываясь на изложенном, строение ВКС никеля(II) с ароилгидразонами АУЭ в растворах, авторы предлагают передать формулами XXXVIII и XXXIX, (где $A = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Py) [27-28,36,37,156]:



XXXVIII



XXXIX

$R = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}-n$: $X = \text{CH}_3\text{O}$ [$\text{Ni}(\text{HL}^{58})_2$], H [$\text{Ni}(\text{HL}^{59})_2$], NO_2 [$\text{Ni}(\text{HL}^{60})_2$].

$A = \text{EtOH}$ и Py.

В отличие от ВКС Ni(II) ИК спектры аналогичных по составу комплексов Cu(II) заметно не изменяется при растворении комплексов в CCl_4 . Они могут быть получены взаимодействием водного раствора хлорида меди(II) – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со спиртовым раствором лиганда при последующем добавлении разбавленного водного раствора аммиака или смешиванием спиртовых растворов ацетата меди(II) и лиганда. Можно предположить, что комплексы возникают благодаря замещению протона при первом атоме азота энгидразинной формы (Б) с образованием хелатной шестичленной системы, как это имеет место в комплексах никеля(II) и меди(II) с β -аминовинилкетонами [60,61,159,195,196]. Однако, спектральные данные не согласуются с этим предположением. В ИК спектрах полученных комплексов $\text{M}(\text{HL})_2$ наблюда-

ется интенсивная полоса в области $1735\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ (табл. 45), которую следует отнести к валентным колебаниям С=О-связи несопряженной сложноэфирной группировки $\text{-COOC}_2\text{H}_5$. При образовании же комплекса за счет азота энгидразинной формы (Б) полосы валентных колебаний этой связи должны показывать существенный длинноволновый сдвиг вследствие включения С=О-связи в состав сопряженного шестичленного хелатного металлоцикла. Исчезновение поглощения в области валентных колебаний N–Н-связи, а также полос, обусловленных колебаниями амидной группировки, позволило ученым предположить, как и в случае никелевых комплексов, комплексы меди(II) $\text{Cu}(\text{HL}^{58})_2\text{--Cu}(\text{HL}^{62})_2$ строения (XXXVII) возникают путем координации металла у атома кислорода аниона, отвечающего α -оксиазинной таутомерной форме. С таким строением комплексов согласуется появление двух интенсивных полос поглощения при 1380 и 1550 см^{-1} (табл. 45), обусловленных колебаниями группы NCO^- [41,159,195,196].

В электронных спектрах поглощения растворов комплексов никеля(II), кроме полос интралигандного перехода и интенсивных полос переноса заряда при $290\text{--}300\text{ нм}$ (перегиб) и $347\text{--}418\text{ нм}$, соответственно проявляются слабые полосы d–d-перехода при 460 и 530 нм (рис. 55). Последние полосы относятся к переходам $^1\text{A}_{1g}\rightarrow^1\text{B}_{2g}$ и $^1\text{A}_{1g}\rightarrow^1\text{A}_{2g}$ в поле D_{4h} -симметрии.

Таким образом, образование пятичленного хелатного цикла оказывается энергетически более выгодным, чем образование шестичленного хелатного цикла, отвечающего энгидразинной форме (Б). Следовательно, в этом растворителе координации С=О-связи к иону $\text{Cu}(\text{II})$ не наблюдается, и комплексы имеют плоско-квадратное строение, как в (XXXIX), подобно аналогичным комплексам с *пара*-замещенными ароилгидразонами альдегидов, кетонов, β -кетоальдегидов и β -кетоефиров, а также различных других производных с гидразидами [37,60,73,167,182,199]. Такой вывод полностью подтверждается данными спектров ЭПР комплексов, приведенными в таблице 46. Значения параметров ЭПР близки к параметрам комплексов

Таблица 45.

Характеристические частоты в ИК спектрах лигандов (I) и их комплексов никеля(II), кобальта(II) и меди(II)

Соединения	Валентные колебания (ν), см^{-1} (в вазелиновом масле и таблетках в KBr)						
	NCO^-	C=N	амид I	амид II	амид III	C=O	N-H
H_2L^{58}	—	1623	1671	1540	1270	1750	3260
H_2L^{59}	—	a)	1688	1542	1278	1749	3270
H_2L^{60}	—	a)	1676	1537	1288	1750	3232
H_2L^{61}	—	a)	1678	1560	1262	1739	3210
H_2L^{62}	—	1620	1685	1556	1287	1740	3240
H_2L^{63}	—	a)	1680	1545	1300	1738	3245
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{58})_2\text{Cl}_2$	—	1615	1627	1560	1320	1758	3150
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$	—	a)	1635	1647	1315	1750	3160
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{60})_2\text{Cl}_2$	—	a)	1638	1560	1320	1748	3120
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{61})_2\text{Cl}_2$	—	a)	1635	1560	1287	1743	3200
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{63})_2\text{Cl}_2$	—	a)	1640	1552	1300	1742	3150
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{59})_2\text{Cl}_2$	—	1610	1634	1556	1320	1750	3200
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{60})_2\text{Cl}_2$	—	a)	1640	1557	1315	1748	3125
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{61})_2\text{Cl}_2$	—	a)	1640	1557	1208	1740	3155
$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{63})_2\text{Cl}_2$	—	a)	1640	1550	1300	1742	3169
$\text{Ni}(\text{HL}^{58})_2$	1389,1532	1621	—	—	—	1748	—
$\text{Ni}(\text{HL}^{59})_2$	1380,1547	1628	—	—	—	1750	—
$\text{Ni}(\text{HL}^{60})_2$	1360,1550	1632	—	—	—	1750	—
$\text{Cu}(\text{HL}^{58})_2$	1380,1540	1630	—	—	—	1738	—
$\text{Cu}(\text{HL}^{59})_2$	1380,1550	1632	—	—	—	1742	—
$\text{Cu}(\text{HL}^{60})_2$	1384,1570	1635	—	—	—	1738	—
$\text{Cu}(\text{HL}^{61})_2$	1378,1540	1630	—	—	—	1736	—
$\text{Cu}(\text{HL}^{62})_2$	1379,1538	1630	—	—	—	1735	—

Cu(II) с плоско-квадратным строением, состоящим из двух пятичленных металлоциклов, расположенных в *транс*-положении друг относительно друга [73,88,172]. Как и ВКС меди(II) с ароилгидразонами кетонов [200-202] и тиобензоилгидразонами альдегидов, ВКС меди(II) с ароилгидразонами АУЭ,

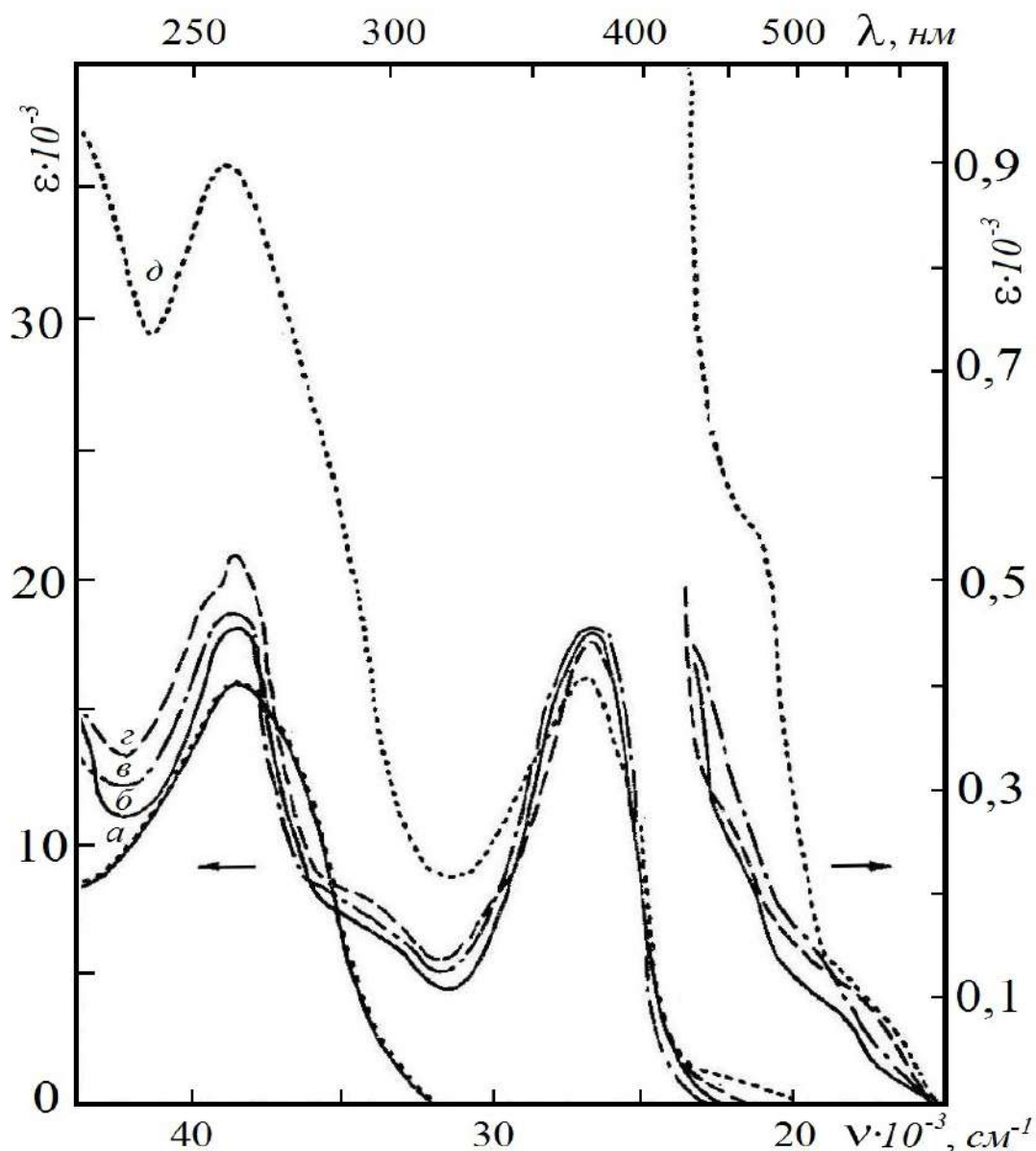


Рис. 55. Спектры поглощения лиганда H_2L^{63} в метаноле (а) и комплекса: $Ni(HL^{63})_2$ в CCl_4 (б), в ДМФА (в), в пиридине (г), в этаноле (д).

по данным спектров ЭПР [61,75,88], при растворении в донорных растворителях образуют аддукты.

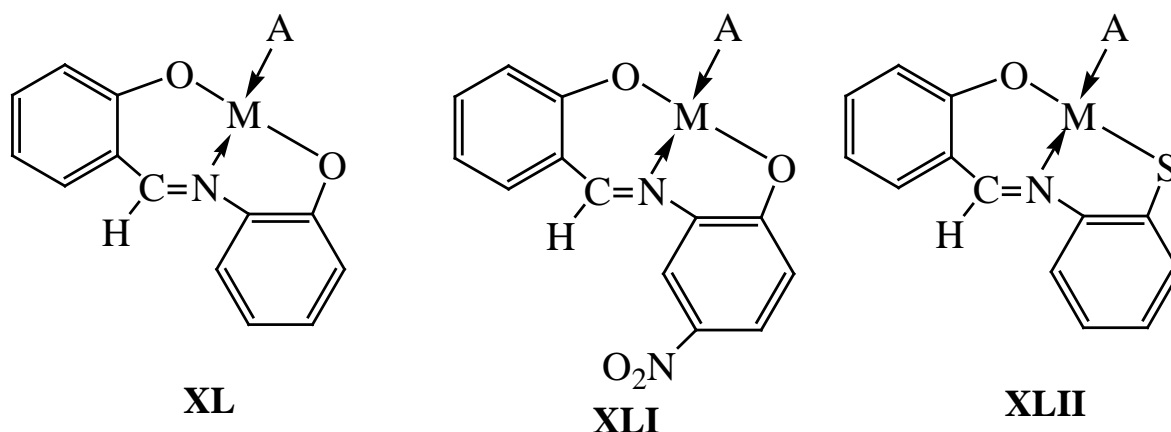
5.4. Комплексные соединения с ацил- и ароилгидразонами ароматических орто-оксикарбонильных соединений

Синтезу и изучению комплексных соединений переходных металлов с ацилгидразонами, семи- и тиосемикарбазонами, дитиокарбалкоксихидразонами ароматических 2-оксиальдегидов и 2-оксикетонов салицилового альдегида, 2-оксинафталяльдегида и др. посвящено большое количество работ [203-205,209-212,217]. Во всех работах исходным лигандам приписывается линейная гидразонная форма (XLX, XXa,б). Однако, подобно рассмотренным лигандам производные 2-оксиароматических альдегидов и кетонов очень часто реагируют с ионами металлов в азинной таутомерной форме (XVI, XIX в, XX в). Многие представители этих органических соединений рекомендуются для качественного и количественного определения ионов металлов. На основе ацилгидразонов салицилового альдегида, родственных альдегидов и кетонов синтезированы и изучены с привлечением ряда физических и химических методов комплексные соединения различных переходных металлов [203-208,213-216,218-222]. Молекулярные комплексы состава $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2$ на основе бензоил- и 4-метоксибензоилгидразона салицилового альдегида с искаженным октаэдрическим строением выделены, по-видимому, только в работах [205,220-222].

5.4.1. Комплексы никеля(II), цинка(II) и меди(II) с ацил- и тиаацилгидразонами салицилового альдегида

Взаимодействием спиртовых растворов лигандов $\text{H}_2\text{L}^{92}-\text{H}_2\text{L}^{94}$ и $\text{H}_2\text{L}^{96}-\text{H}_2\text{L}^{98}$ с водно-аммиачными растворами ацетатов металлов в эквимольном соотношении получены комплексные соединения состава $\text{ML}\cdot\text{NH}_3$, где $\text{M}=\text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$; L – дважды депротонированные остатки лигандов $\text{H}_2\text{L}^{92}-\text{H}_2\text{L}^{94}$ и $\text{H}_2\text{L}^{96}-\text{H}_2\text{L}^{98}$ [205-208]. Для получения комплексов с другими донорными основаниями к спиртовому раствору каждого лиганда авторы добавляли спиртовые растворы соответствующего донорного основания $[\text{NH}_3$

(аммиак), Py (пиридин), Pipe (пиперидин), PPh₃ (трифенилфосфин), NC₄H₁₁ (диэтиламин), NC₃H₇ (аллиламин), NC₇H₉ (бензиламин) и C₆H₈N₂O₂S (стрептоцид)] и ацетаты металлов [M=Ni(II), Zn(II), Cu(II)] в мольном соотношении 1:1:1. Результаты элементного анализа, ИК-, ПМР- и ЭПР спектроскопии полученных комплексов позволило авторам предложить для них следующие строения [202-205]:



H₂L⁹²: M=Ni(II), A=NH₃ (NiL⁹²·NH₃); Pipe (NiL⁹²·Pipe); Py (NiL⁹²·Py); M=Zn(II), A=NH₃ (ZnL⁹²·NH₃); Py (ZnL⁹²·Py); M=Cu(II), A=NH₃ (CuL⁹²·NH₃); Py (CuL⁹²·Py).

H₂L⁹³: M=Ni(II), A=NH₃ (NiL⁹³·NH₃); Pipe (NiL⁹³·Pipe); Py (NiL⁹³·Py); NH(C₂H₅)₂ (NiL⁹³·NC₄H₁₁); PPh₃ (NiL⁹³·PPh₃). M=Zn(II), A=NH₃ (ZnL⁹³·NH₃); Py (ZnL⁹³·Py); Pipe (ZnL⁹³·Pipe). M=Cu(II), A=NH₃ (CuL⁹³·NH₃); Py (CuL⁹³·Py); Pipe (CuL⁹³·Pipe).

H₂L⁹⁴: M=Ni(II), A=NH₃ (NiL⁹⁴·NH₃); Py (NiL⁹⁴·Py); M=Zn(II), A=NH₃ (ZnL⁹⁴·NH₃); Py (ZnL⁹⁴·Py); Pipe (ZnL⁹⁴·Pipe). M=Cu(II), A=NH₃ (CuL⁹⁴·NH₃); Py (CuL⁹⁴·Py); Pipe (CuL⁹⁴·Pipe).

Схема 32

В ИК спектрах комплексов полоса $\nu_{(C=N)}$ по сравнению с полосой свободного лиганда смещена в низкочастотную область на 15-20 см⁻¹ (рис. 57), на основании чего был сделан вывод о координации азометинового атома азота. В ИК спектрах аммиачных комплексов полоса поглощения в области 3325-3330 и 3240-3255 см⁻¹ были отнесены к симметричным и

антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы аммиака [223]. В ИК спектре комплексов $ML^{93} \cdot NC_4H_{11}$ узкая полоса поглощения в области 3300 см^{-1} , по-видимому, относится к валентным колебаниям $\nu_{(N-H)}$ диэтиламина. Полоса средней интенсивности при $3260\text{--}3262\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре комплексов $ML^{93} \cdot \text{Pip}$ обусловлена, вероятно, к $\nu_{(N-H)}$ координированной молекулы пиперидина [223]. Помимо этого, в ИК спектрах комплексов отмечается ряд полос средней и сильной интенсивности в области $1570\text{--}1580$, $1530\text{--}1540$, $1475\text{--}1480$ $1390\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленных металлоциклов [36,37,59,156].

Результаты обсужденных выше ИК спектров позволяет провести достаточно обоснованное отнесение сигналов в спектрах ПМР комплексов никеля и цинка. Все выделенные комплексы никеля и цинка оказались диамагнитными как в твердом состоянии, так и в различных растворителях, включая такой сильно донорный, как ДМСО- d_6 . Хорошо известно, что диамагнетизм комплексов указывает на их плоско-квадратное строение. Необходимо отметить, что спектры ПМР комплексов сильно отличаются от спектров соответствующих исходных лигандов. В качестве примера были рассмотрены спектры диамагнитных комплексов $Ni(II)$ и $Zn(II)$ [219-223].

Несколько уширенный сигнал от протонов координированной молекул аммиака в комплексах $ML \cdot NH_3$ имеет меньшую интенсивность от ожидаемой и не всегда фиксируется в спектрах ПМР. Это, как предполагают авторы [219-223], связано с замещением части молекул аммиака на молекулы ДМСО- d_6 и перекрыванием сигналами растворителя (рис. 58 а).

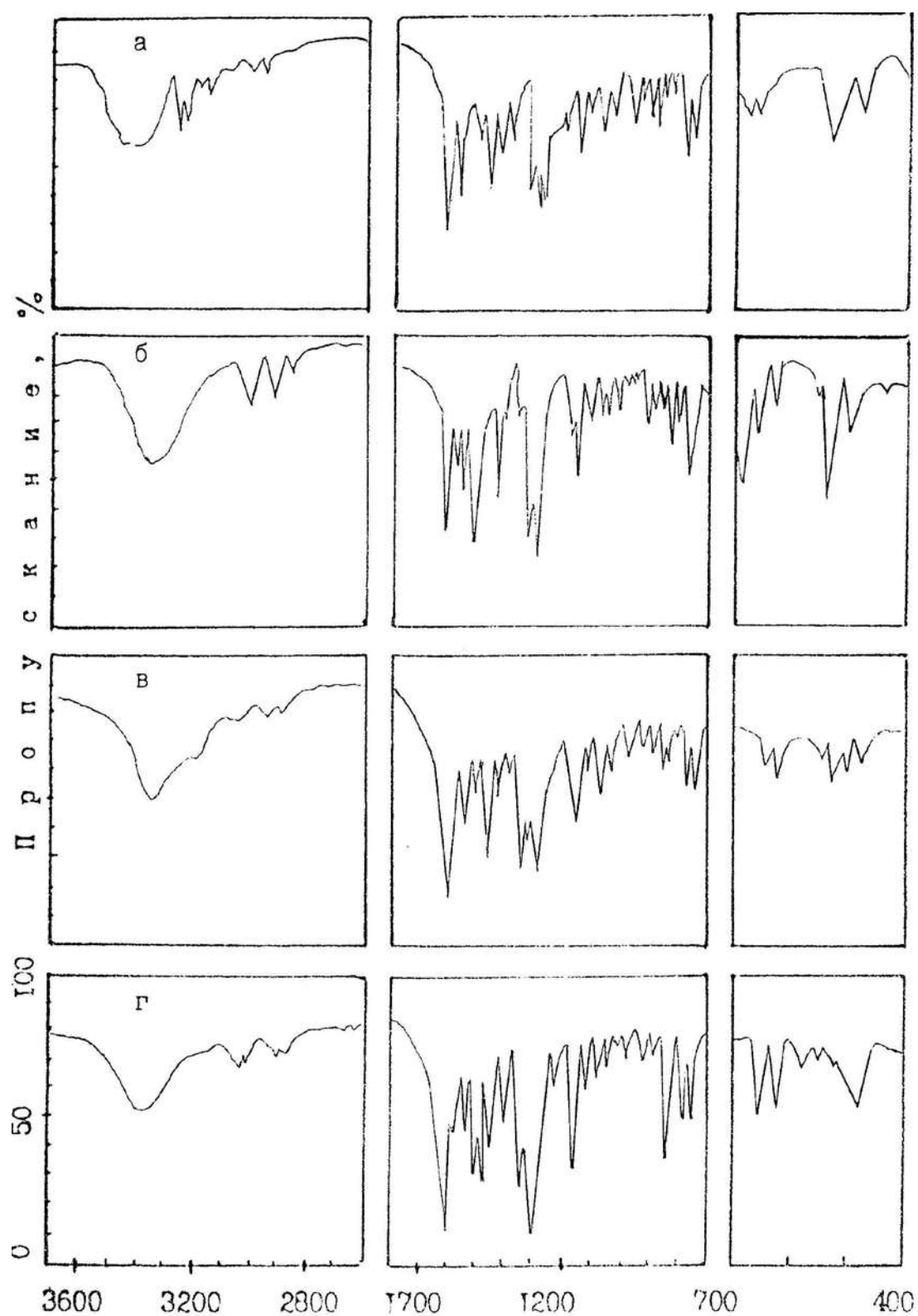


Рис. 57. ИК спектры комплексов: $\text{NiL}^{93}\cdot\text{Pipe}$ (а), $\text{NiL}^{93}\cdot\text{PPh}_3$ (б), $\text{CuL}^{93}\cdot\text{NH}_3$ (в), $\text{ZnL}^{93}\cdot\text{Py}$ (г).

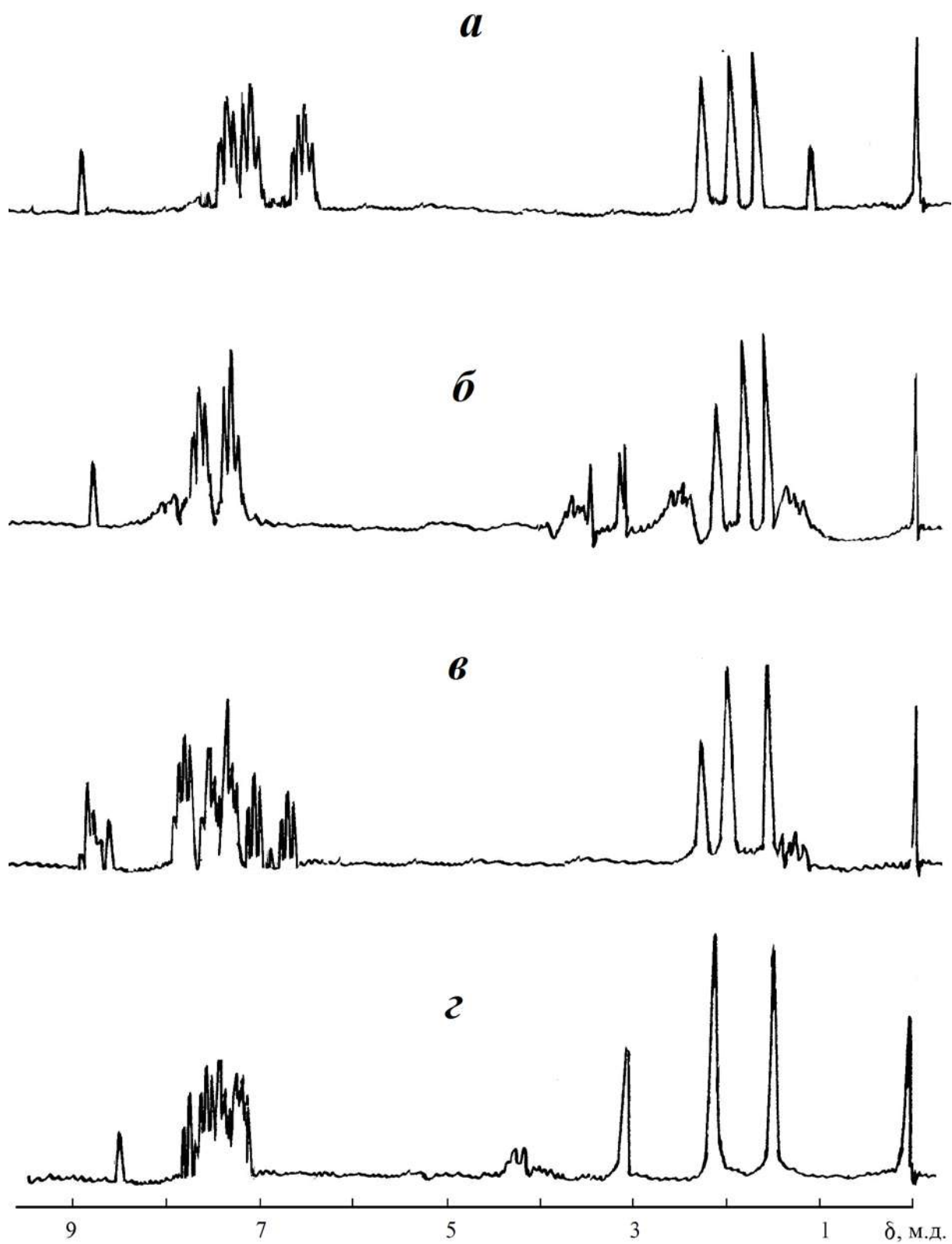


Рис. 58. ПМР спектры комплексов на основе лиганда H_2L^{93} в р-ре ДМСО- d_6 :
 $NiL^{93} \cdot NH_3$ – (а), $NiL^{93} \cdot Pipe$ – (б), $ZnL^{93} \cdot Py$ – (в), $NiL^{93} \cdot PPh_3$ – (г).

При анализе спектра ПМР комплекса с координированной молекулой пиперидина, $\text{NiL}^{93}\cdot\text{Pipe}$ (рис. 58 б) обычно, наблюдаются три группы уширенных мультиплетных сигналов с центрами при δ 1,55-1,65, 2,58-2,70 и 3,48-3,60 м.д., интенсивности которых относятся как 3:1:1. Первая группа сигналов относится, очевидно, к β - и γ -протонам координированной молекулы пиперидина. Вторая и третья группа сигналов с центрами при δ 2,58-2,70 и 3,48-3,60 м.д. обязаны, соответственно, аксиальным и экваториальным α -метиленовым протонам пиперидина. В свободном пиперидине от этих протонов наблюдается обобщенный сигнал с центром при δ 2,75 м.д., из-за быстрого конформационного превращения типа “кресло-ванна-кресло” [205,217]. Проявление отдельных сигналов от α -метиленовых протонов можно интерпретировать как существенно замедленное в шкале времени ПМР превращения кресловидных конфигураций координированного пиперидина друг в друга [224].

Замещение NH_3 или Pipe на Py сильно отражается в спектрах ПМР комплексов никеля(II) или цинка(II) [28,36,37,156]. При этом наблюдается существенное смещение химических сдвигов протонов концевых групп. Сопоставление спектров ПМР комплексов $\text{NiL}^{93}\cdot\text{NH}_3$ и $\text{ZnL}^{93}\cdot\text{Py}$, показывает, что замена центрального атома и введение молекулы пиридина вместо аммиака приводит к смещению сигналов от протонов азометиновой и ароматической групп в область слабых полей (рис. 58 а, в). В ПМР спектре комплекса $\text{NiL}^{93}\cdot\text{Py}$ (рис. 58 в, табл. 47) наблюдается три группы мультиплетных сигналов с центрами при δ 6,60, 7,06 и 8,58 м.д., которые принадлежат, соответственно, β -, γ - и α -протонам координированного пиридина (табл. 47). Слабопольное смещение отмеченных сигналов связано, вероятно, с образованием дативной связи $d-\pi$ типа между d -электронами центрального иона и π -орбиталями Py [36,37,49,60,61,89,148]. В результате этого π -электроны

Таблица 47.

Параметры спектров ПМР комплексов никеля(II) и цинка(II) (XL) в среде различных растворителей.

Соединение	Растворитель	–CH=N–	Сигналы координированной донорной молекулы*	Сигналы протонов ароматических колец
NiL ⁹² ·NH ₃	CDCl ₃	8,42	–	7,28м
NiL ⁹² ·Py	DMCO-d ₆	8,82	7,12м; 7,49м; 7,88м**	6,82м; 7,22м; 7,60м
NiL ⁹² ·NC ₄ H ₁₁	CDCl ₃	8,98	1,96к; 2,48т	6,88м; 7,30м; 7,58м
NiL ⁹² ·NC ₄ H ₁₁	DMCO-d ₆	8,93	1,94м; 2,56м	6,94м; 7,30м; 7,56м
NiL ⁹³ ·NH ₃	DMCO-d ₆	8,50	1,18	6,58м; 7,35м; 7,62м
NiL ⁹³ ·Pipe	DMCO-d ₆	8,46	1,55; 2,70; 3,60 **	6,87м; 7,34м
NiL ⁹³ ·Py	DMCO-d ₆	8,57	6,60м; 7,06 м; 8,58м **	6,95м; 7,29м; 7,69м
NiL ⁹³ ·PPh ₃	DMCO-d ₆	8,53	7,40м; 7,70м**	7,28м; 7,58м
NiL ⁹³ ·NC ₄ H ₁₁	CDCl ₃	8,44	1,92; 2,54	7,24м; 7,65м; 8,19м
NiL ⁹⁴ ·Py	CDCl ₃	8,72	7,38м; 7,72м; 8,92м**	6,88м; 7,32м
NiL ⁹⁴ ·Py	DMCO-d ₆	7,98	7,78м; 9,10м**	6,54м; 7,18м; 7,62м; 7,78м
NiL ⁹⁴ ·NC ₄ H ₁₁	CDCl ₃	8,29	1,40; 1,84т; 2,26к; 2,66к	6,88м; 7,34м
NiL ⁹⁴ ·NC ₃ H ₇	CDCl ₃	7,96	1,72; 3,22д; 5,15д; 5,88к	6,74м; 7,17м
ZnL ⁹⁴ ·NH ₃	CDCl ₃ +DMCO-d ₆	8,66	–	6,93м; 7,90v
ZnL ⁹⁴ ·Py	DMCO-d ₆	8,74	7,48м; 7,71м; 8,62м**	6,90м; 7,40м
Примечание: * – В полярных растворителях сигналы от протонов координированной молекулы аммиака не всегда наблюдается из-за протонного обмена. ** – Сигналы протонов пиридина и/или трифенилфосфина перекрываются с сигналами от протонов фенильного кольца				

пиридинового кольца включается в систему сопряжения β -аминовиниль-кетонного и α -оксиазинного фрагментов комплекса. При координации Py практически не происходит смещения в область слабого поля сигналов от его α -, β - и γ -протонов. Более сложно влияет на химические сдвиги спектров ПМР замещение NH_3 или Pipr на трифенилфосфин в комплексе $\text{NiL}^{93}\cdot\text{PPh}_3$. Сигналы от протонов лигандного остатка смещаются в область слабого поля на 0,22-0,50 м.д., что авторы связывают с взаимодействием d-электронов никеля(II) со свободными d-орбиталями фосфора молекулы PPh_3 , в результате чего образуется дативная связь d-d-типа. Сдвиг отдельных сигналов протонов в область сильного поля обусловлен, очевидно, сильным экранирующим действием кольцевых токов фенильных колец трифенилфосфина, которые расположены в пространстве друг относительно друга пропеллероподобно [36,37,49,60,61,89]. Сопоставляя спектры ПМР комплексов с координированными молекулами NH_3 , Pipr , Py , PPh_3 авторы сделали вывод, что в последних двух случаях осуществляется дативное взаимодействие d- π - и d-d-типа, соответственно.

Интересно, что в отличие от спектров ЭПР комплексов меди(II) с ацилгидразонами монокарбонильных и α -дикарбонильных соединений, в этих спектрах этих комплексов не всегда разрешается ДСТС от координированных атомов азота гидразона и пиридина. Заместители в ароматическом кольце гидразона практически не влияют на величину параметров спектра ЭПР, которые составляют: $g = 2,099-2,101$, $a_{\text{Cu}} = 91-92$ э., то есть в пределах погрешности определения g-фактора и константы СТС все комплексные соединения имеют практически одинаковые спектры ЭПР (рис.59 а) [217-220].

Совершенно иная картина наблюдается при анализе спектра ЭПР комплекса Cu(II) с тиобензоилгидразоном салицилового альдегида. Авторами

получен комплекс $\text{CuL}^{94}\cdot\text{Py}$ с координированной молекулой пиридина из

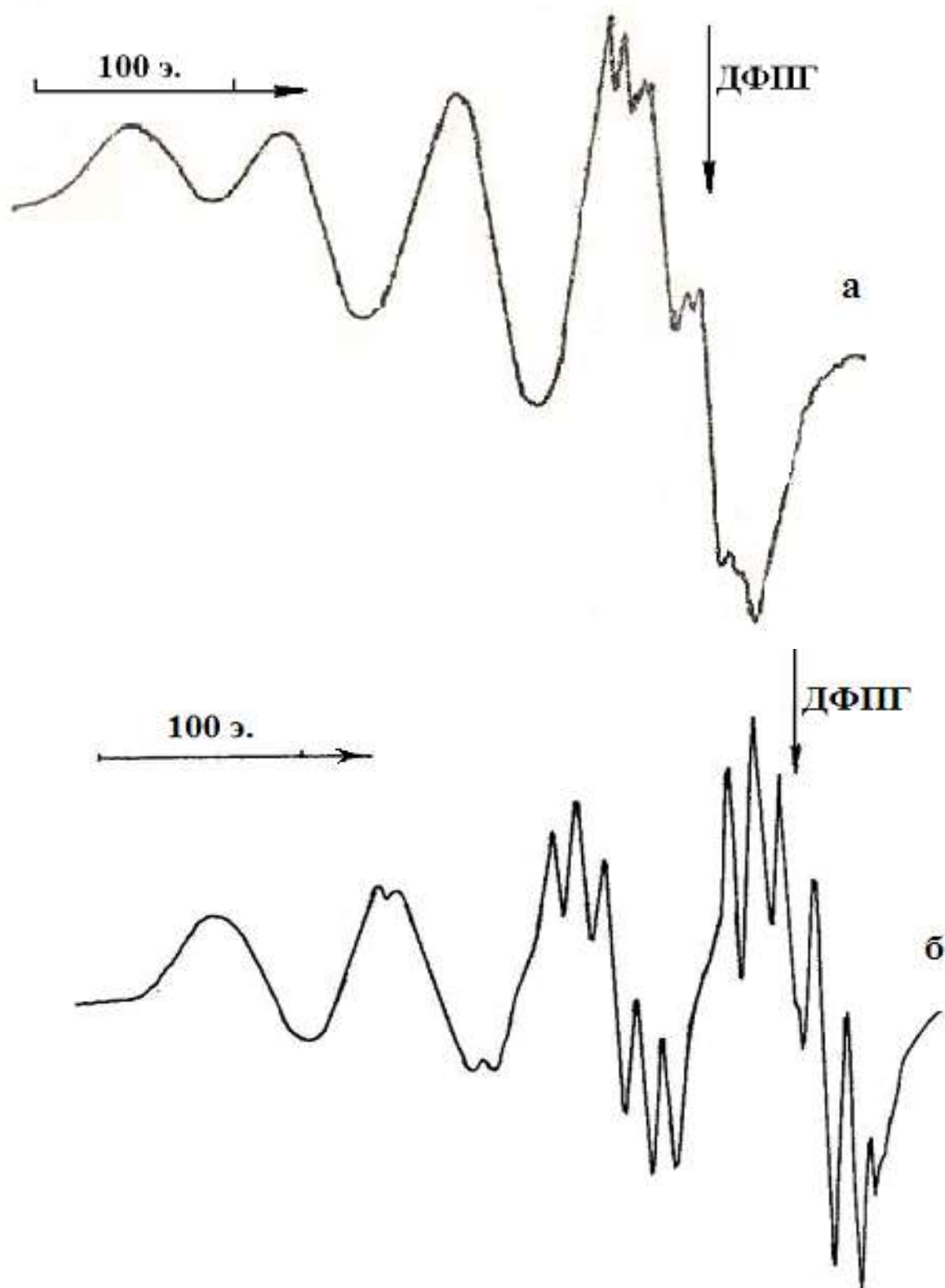


Рис. 59. Спектры ЭПР комплексов в растворе толуола при 293 К: $\text{CuL}^{92}\cdot\text{NH}_3$ – (а) и $\text{CuL}^{94}\cdot\text{Py}$ – (б).

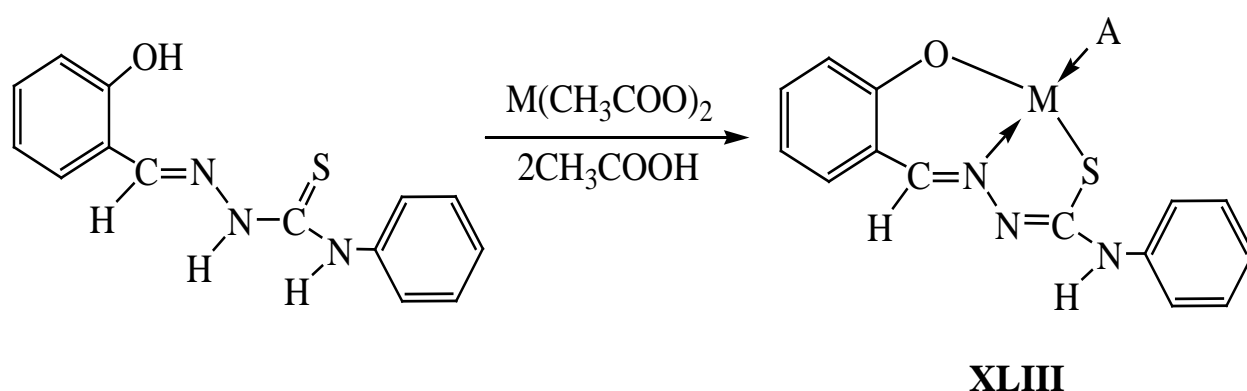
предварительно синтезированного по традиционной методике аммиачного комплекса. При изменении координационного окружения центрального иона Cu(II) от N₂O₂ (CuL⁹²·Py) к N₂OS (CuL⁹⁴·Py) приводит к уменьшению g-фактора и увеличению констант СТС и ДСТС [61,172,183, 257].

Хорошо известно [204,220,225-227], что замещение в координационном узле меди(II) более электроакцепторного атома менее электроакцепторным атомом приводит к уменьшению g-фактора. Например, комплекс CuL⁹²·Py с координационным узлом Cu[N₂,O₂] имеет следующие параметры спектра ЭПР: g=2,103, a_{Cu}=0,0090 см⁻¹. Такое же явление наблюдается при замещении атома кислорода на атом серы в спектрах ЭПР, в то же время константы СТС и ДСТС увеличиваются [226], то есть, введение атома серы вместо кислорода в практически копланарные с сочлененными металл-хелатами комплексов меди(II) приводит к росту степени ковалентности связи металл-лиганд.

Наблюдается картина расщепления ДСТС в четвертой компоненте СТС в спектре ЭПР комплекса CuL⁹⁴·Py в растворе толуола (рис. 59, б). Анализ этого спектра с привлечением компьютерной обработки на ЭВМ позволил сделать вывод, что ДСТС наблюдается не только от двух неэквивалентных атомов азота, координированных в *транс*-положении друг относительно друга, но и от альдегидного протона. Комплексное соединение меди(II) (CuL⁹⁴·Py) в растворе толуола имеет параметры: g = 2,096, a_{Cu} = 0,0082 см⁻¹, a_{N1}=15,6 и a_{N2}=8,8 э., a_H = 5,2 э. [29,36,219-223].

Таким образом, введение в координационную сферу комплекса меди(II) атома серы вместо атома кислорода (т.е. переход от XXXII к XXXIII) не только приводит к уменьшению g-фактора и константы СТС, но и резко увеличивает разрешение линий ДСТС на третьей и четвертой компонентах СТС. По-видимому, такое различие для комплексов никеля(II) и меди(II) с одними и теми же лигандами объясняется высокой конфигурационной упругостью меди(II) по сравнению с никелем(II) при одинаковой конфигурационной пластичностью лигандов [36,37,60,61,89,148].

4-фенилтиосемикарбазон салицилового альдегида (H_2L^{98}) по своим комплексообразующим свойствам близок к выше рассмотренным основаниям Шиффа и в присутствии донорных оснований образует комплексы общего состава $ML^{98} \cdot D$, где $M = Ni(II), Zn(II), Cu(II)$, L^{98} – дважды депротонированный остаток лиганда H_2L^{98} , D – аммиак, пиридин, бензиламин, стрептоцид. Комплексообразование идет как и в случае других тридентатных гидразонов β -дикетонов [36,37,60,228] и салицилового альдегида [60,228,229] по следующей схеме [27,28,203-205,215]:



$M = Ni(II)$, $A = NH_3$ ($NiL^{98} \cdot NH_3$); Py ($NiL^{98} \cdot Py$); $NH_2CH_2C_6H_5$ ($NiL^{98} \cdot NC_7H_9$); $NH_2C_6H_5SO_2NH_2$ ($NiL^{98} \cdot C_6H_8N_2O_2S$). $M = Zn(II)$, $A = Py$ ($ZnL^{98} \cdot Py$). $M = Cu(II)$, $A = NH_3$ ($CuL^{98} \cdot NH_3$); Py ($CuL^{98} \cdot Py$).

Схема 33

Вышеприведенная структура комплексов никеля(II) и цинка(II) следует непосредственно из их спектров ПМР, отнесение сигналов которых приведены в табл. 48, а также спектров ЯМР ^{13}C комплексов $NiL^{98} \cdot NH_3$ и $NiL^{98} \cdot NC_7H_9$. Например, в ПМР спектре $NiL^{98} \cdot NH_3$ синглетный сигнал при δ 8,60 м.д. относится к азометиновому протону, а сигнал при δ 9,78 м.д. такой же интегральной интенсивности – к протону N–H группы тиосемикарбазонного фрагмента [28,29,36,224]. Синглетный сигнал с интенсивностью в три протона при δ 4,12 м.д. относится к протонам координированного аммиака, а мультиплетные сигналы с интенсивностью в девять протонов при δ 6,80м; 7,38м и 8,20 м.д. принадлежат протонам двух ароматических колец.

В спектре ЯМР ^{13}C комплекса $\text{NiL}^{98} \cdot \text{NC}_7\text{H}_9$ в растворе DMSO-d_6 сигнал при δ 47,5 м.д. принадлежит атому углерода при CH_2 -связи, сигнал при δ 152,9 м.д. – к атому углерода при $\text{C}=\text{N}$ -связи гидразонного фрагмента, а сигнал при δ 160,9 м.д. – к атому углерода при азометиновой связи и, наконец, сигнал при δ 166,0 м.д. к атому углерода при $\text{C}-\text{O}$ -связи. Все атомы углерода от двух ароматических колец дают ряд сигналов в области δ 114,1–141,2 м.д.

Таблица 48.

Параметры спектров ПМР комплексов Ni(II) и Zn(II) с 4-фенилтио-семикарбазоном салицилового альдегида в растворе CDCl_3

Соединение	$-\text{CH}=\text{N}-$	$\text{N}-\text{H}$	Сигналы ароматических колец*	Сигналы координированных молекул**
$\text{NiL}^{98} \cdot \text{NH}_3$	8,60	9,78	6,80м; 8,20м	4,12
$\text{NiL}^{98} \cdot \text{Py}$	9,48	8,36	7,23м; 7,58м	7,48м; 7,82м; 8,42м
$\text{NiL}^{98} \cdot \text{NC}_7\text{H}_9$	7,64	8,28	7,25м; 7,50м	3,48с; 4,02с; 6,40м; 7,80м
$\text{NiL}^{98} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	8,92	8,04	6,96м; 7,75м	6,26 с; 6,60м; 7,75м
$\text{ZnL}^{98} \cdot \text{Py}$	8.66	8,62	7,22м; 7,78м	7,36м; 8,56м; 8,57м

Примечание: * – Сигналы протонов пиридина перекрываются с сигналами от протонов ароматических колец,

** – Сигналы протонов ароматических колец бензола перекрываются с сигналами от протонов пиридина.

Таблица 49.

Антибактериальная активность комплексов никеля(II) и меди(II) с 4-фенилтиосемикарбазоном
салицилового (H_2L^{98}) альдегида и донорными основаниями

Соединение*	М и к р о о р г а н и з м					
	Staphylococcus aureus 209	Staphylococcus aureus 1259	Bacillus sustilis 6633	Streptococcus Faecalis 463	Versinia pseudotuberculosis	Vibrio cholerae "HE 01" 1159
$\text{NiL}^{98} \cdot \text{NH}_3$	8	8	8	16	32	32
$\text{NiL}^{98} \cdot \text{Py}$	8	8	8	8	64	64
$\text{NiL}^{98} \cdot \text{NC}_7\text{H}_9$	16	16	16	16	64	64
$\text{CuL}^{98} \cdot \text{NH}_3$	8	4	2	8	256	128
$\text{CuL}^{98} \cdot \text{Py}$	4	4	2	8	128	32
Примечание: * NH_3 – аммиак, Py – пиридин, NC_7H_9 – бензиламин.						

Эти комплексы были подвергнуты испытаниям на биологическую активность. Ранее было установлено, что подобные комплексы обладают значительной биологической активностью. В частности, комплексы меди(II) характеризованы антибактериальной активностью [230]. Ряд полученных комплексы обладают значительной активностью по отношению грамотрицательным и грамположительным видам бактерий, из которых комплексы цинка(II) имели заметную гипогликемическую активность, в то время как соединения кадмия(II) и ртути(II) показали противобактериальную активность [231]. Комплексы европия(III) проявили свойства взаимодействия с липидными бислоями [232]. В работе [233] обсуждается влияние дикетонного фрагмента комплекса рутения состава $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}n\text{-цимол})\text{-(R}^2\text{асас)}(\text{РТА})]$ на цитотоксичность, где РТА – 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантан.

По данным биологических испытаний комплексов $\text{NiL}^{98}\cdot\text{NH}_3$, $\text{NiL}^{98}\cdot\text{Py}$, $\text{NiL}^{98}\cdot\text{NC}_7\text{H}_9$, $\text{NiL}^{98}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{ZnL}^{98}\cdot\text{Py}$ на противомикробную активность исходный лиганд, по сравнению с комплексами, практически не проявляет биоактивности. В то же время большинство из синтезированных комплексов, как видно из табл. 49, проявляют высокую биологическую активность по отношению к ряду тест-микробов. Их эффект приближается к действию тетрациклина, минимальная подавляющая концентрация равна 0,4-1,0 мкг/л [234] и родственных комплексов на базе тиобензоилгидразонов [235,236-239]. К сожалению, недостатком обнаруженного класса биологически активных комплексов является их несколько высокая токсичность. Так, для комплексов $\text{NiL}^{98}\cdot\text{Py}$ $\text{LD}_{50}=8,5$ мг/кг, а для соединения $\text{CuL}^{98}\cdot\text{Py}$ – 40,5 мг/кг.

Таким образом, требуется последующие поиски новых комплексов с тридентатными гидразонами с тем, чтобы уменьшить токсичность препаратов и по возможности сохранить и увеличить антибактериальную активность.

5.4.2. Кристаллические структуры комплексов никеля(II) с ацил- и тиаацилгидразонами салицилового альдегида

Из-за скудных сведений в литературе данных РСА комплексов металлов с тиаацилгидразонами салицилового альдегида авторами предпринято исследование методом РСА трёх их представителей: двух комплексов Ni(II) и одного комплекса Zn(II) на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида [27,29,38,153,156]. Комплексы составов $\text{NiL}^{94} \cdot \text{NC}_4\text{H}_{11}$, $\text{NiL}^{94} \cdot \text{Py}$ и $\text{ZnL}^{94} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$ (L – дважды депротонированный остаток лиганда H_2L^{94}) получены смешиванием эквимольных количеств ацетатов металлов с H_2L^{94} в присутствии диэтиламина (NC_4H_{11}), пиридина (Py) и диметилсульфоксида ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), соответственно [36,59,239].

Кристаллы $\text{NiL}^{94} \cdot \text{L} \cdot \text{NC}_4\text{H}_{11}$ ($\text{NiC}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OS}$) тетрагональные, с параметрами элементарной ячейки: $a=25,532(8)$, $b=25,532(8)$, $c=11,433(1)$ Å, $V=7453(3)$ Å³, $Z=16$, пр. гр. I 41/a, $R=0,067$.

Кристаллы $\text{NiL}^{94} \cdot \text{Py}$ ($\text{NiC}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$) моноклинные, с элементарной ячейкой: $a=16,173(9)$, $b=5,018(3)$, $c=22,97(1)$ Å, $\beta=112,51(5)^\circ$, $V=1722(2)$ Å³, $Z=4$, пр. гр. $P2_{1/n}$, $R=0,074$.

Кристаллы комплекса $\text{ZnL}^{94} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{ZnC}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$) моноклинные: $a=16,657(6)$, $b=13,638(3)$, $c=17,453(5)$ Å, $\beta=112,51(5)^\circ$, $V=3537(3)$ Å³, $Z=4$, пр. гр. $P2_{1/n}$, $R=0,065$.

Кристаллические структуры молекул комплексов $\text{NiL}^{94} \cdot \text{NC}_4\text{H}_{11}$ и $\text{NiL}^{94} \cdot \text{Py}$ изображены на рис. 60,61. Как видно, из рис. 60 и 61, комплексы никеля(II) имеют практически одинаковые строения за исключением лиганда, занимающего четвертое координационное место вокруг никеля. Экваториальные окружения атомов никеля составляют дважды депротонированный тридентатный тиобензоилгидразон салицилового альдегида, который находится в меркаптоазинной таутомерной форме XXX б и является практически плоским, и монодентатные диэтиламин и пиридин [227,228].

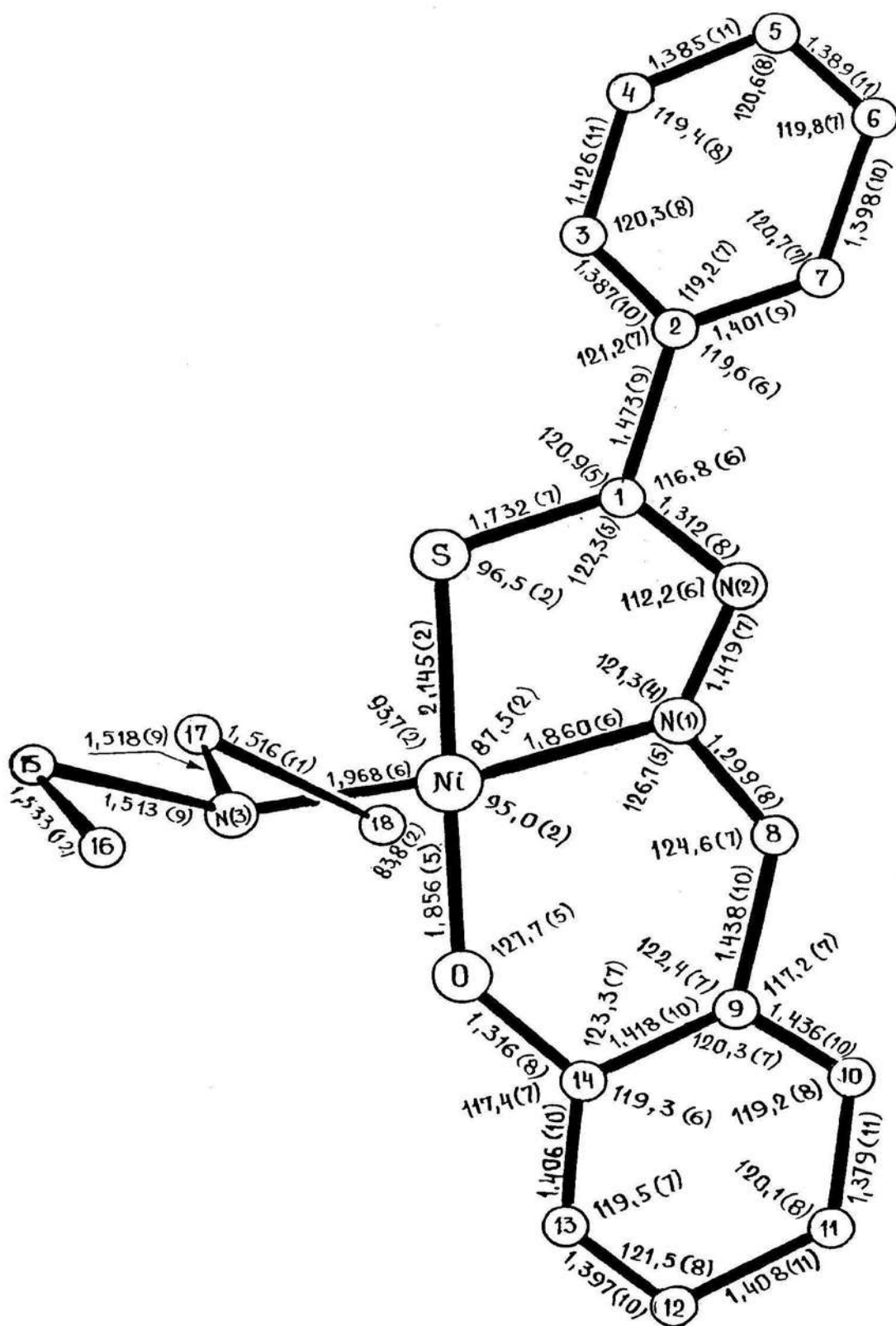


Рис. 60. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) $\text{NiL}^{94} \cdot \text{NC}_4\text{H}_{11}$ на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида и диэтиламина.

Как видно из рис. 60, 61 и табл. 50, 51, оба комплекса имеют практически плоско-квадратные строения с N₂O₂S-окружением, в котором атомы кислорода и серы, а также два атома азота, находятся в транс-положении друг относительно друга. Длины связей Ni–S в комплексах практически близки между собой (рис. 60, 61 и табл. 50, 52). Также практически одинаковы длины связей Ni–O. Пяти- и шестичленные металлоциклы в обоих комплексах практически плоские и взаимно копланарны [36,153,156].

Двугранные углы между этими плоскостями равны 3,9 и 2,0° в структурах NiL⁹⁴·NC₄H₁₁ и NiL⁹⁴·Py, соответственно. В комплексном соединении NiL·NC₄H₁₁ плоскость шестичленного металлоцикла также почти копланарна с плоскостью, проведенной через атомы C(1)–C(6), в этом фрагменте молекулы двугранный угол между ними составляет 4,3°. Однако, в комплексе NiL⁹⁴·Py величина такого угла равна 33,6°.

Пиридиновый цикл во втором комплексе и плоскость N(3)C(15)C(16)–C(17)C(18) в первом комплексе не копланарны соответствующим координационным плоскостям атома никеля и составляет с ними двугранные углы 90,3 и 94,0°, соответственно. Атомы никеля отклонены от плоскостей, проведенных через окружающие их атомы на 0,02 и 0,01 Å.

В отличие от комплексов никеля(II), комплекс цинка ZnL⁹⁴·OS(CH₃)₂ с тиобензоилгидразоном салицилового альдегида и ДМСО имеет димерное строение (рис. 62). Димеризация происходит за счет мостиковых атомов O(1) и O(2), связывающих два одинаковых мономерных фрагмента комплекса. В образовавшемся четырехчленном Zn₂O₂ металлоцикле все четыре связи Zn–O, длины которых находятся в интервале 2,041–2,052 Å, почти равноценны (табл. 52). При этом значения валентных углов O(1)Zn(1)O(2), Zn(1)O(1)–Zn(2), O(1)Zn(2)O(2) и Zn(1)O(2)Zn(2), с величиной соответственно 75,8, 103,2, 76,6 и 103,7°, показывают, что данный цикл близок к идеально ромбическому полиэдру. Связи Zn(1)–S(1) 2,318(2) и Zn(2)–S(2) 2,331(2) Å

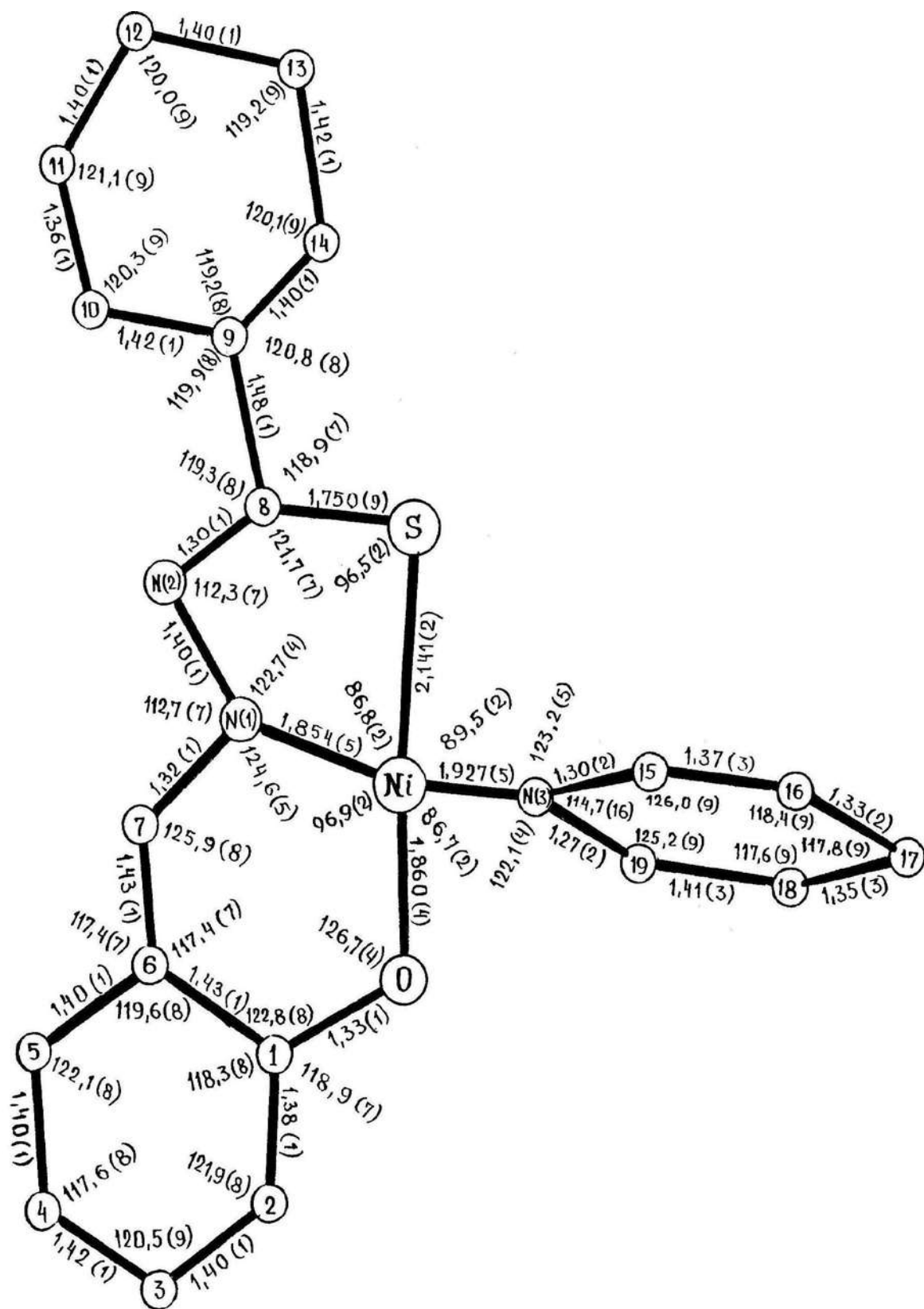


Рис. 61. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) NiL^{94} ·Ру на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида и пиридина.

Таблица 50.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса $\text{NiL}^{94} \cdot \text{NC}_4\text{H}_{11}$ на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида и диэтиламина

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ni – S	2.145(2)	Ni – O	1.856(5)
Ni – N(1)	1.860(6)	Ni – N(3)	1.968(6)
S – C(1)	1.732(7)	O – C(14)	1.316(8)
N(1) – N(2)	1,419(7)	N(1) – C(8)	1,299(8)
N(2) – C(1)	1.312(8)	N(3) – C(15)	1.513(9)
N(3) – C(17)	1,52(1)	C(1) – C(2)	1.47(1)
C(2) – C(3)	1.39(1)	C(3) – C(4)	1,43(1)
C(4) – C(5)	1.39(1)	C(5) – C(6)	1.39(1)
C(8) – C(9)	1.44(1)	C(9) – C(10)	1.44(1)
C(9) – C(14)	1.42(1)	C(10) – C(11)	1.38(1)
C(11) – C(12)	1.41(1)	C(12) – C(13)	1.40(1)
C(13) – C(14)	1,41(1)	C(15) – C(16)	1,53(1)
C(17) – C(18)	1,52(1)		
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1	2	3	4
SNiO	176,7(2)	N(1)NiS	87,5(2)
SNiN(3)	93,7(2)	ONiN(1)	95,0(2)
ONiN(3)	83,8(2)	N(1)NiN(3)	178,7(2)
NiSC(1)	96,5(2)	NiOC(14)	127,7(5)
NiN(1)N(2)	121,3(4)	NiN(1)C(8)	126,7(5)
NiN(3)C(15)	117,3(5)	NIN(3)C(17)	113,6(4)
C(15)N(3)C(17)	108,2(6)	N(2)N(1)C(8)	111,9(6)
C(1)N(2)N(1)	112,2(6)	SC(1)N(2)	122,3(5)
SC(1)C(2)	120,9(5)	C(2)C(1)N(2)	116,8(6)
C(1)C(2)C(3)	121,2(7)	C(1)C(2)C(7)	119,6(6)
C(3)C(4)C(5)	119,4(8)	C(4)C(5)C(6)	120,6(8)
C(5)C(6)C(7)	119,8(7)	C(6)C(7)C(2)	120,7(7)
C(8)C(9)C(10)	117,2(7)	C(9)C(10)C(11)	119,2(8)
C(10)C(11)C(12)	120,1(8)	C(11)C(12)C(13)	121,5(8)
C(12)C(13)C(14)	119,5(7)	OC(14)C(13)	117,4(7)
OC(14)C(9)	123,3(7)	C(9)C(14)C(13)	119,3(6)
N(3)C(15)C(16)	110,6(7)	N(3)C(17)C(18)	110,3(6)

Таблица 51.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре $\text{NiL}^{94} \cdot \text{NC}_4\text{H}_{11}$

Атом и его отклонение, Å						
Ni	S	N(1)	N(2)	C(1)	N(3)*	C(9)*
-0,01	0,03	0,01	-0,02	0,01	-0,04	0,00
Ni	N(1)	O	C(8)	C(9)	C(14)	N(3)*
0,06	0,20	0,05	0,17	-0,06	-0,11	-0,10
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	Ni*
-0,01	0,00	0,01	-0,01	0,01	0,00	-0,07
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)
-0,01	-0,01	0,01	0,00	-0,01	0,01	-0,03
S	O	N(1)	N(3)	Ni*		
0,02	0,02	-0,02	-0,02	-0,02		
* – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.						

значительно длинее (табл. 54), чем обнаруженные в выше обсужденных комплексах связи Ni–S, и несколько больше, чем суммы ковалентных радиусов атомов Zn и S [237-240]. В диметилсульфоксидных лигандах расстояния Zn–O 2,036 и 2,040 Å не отличаются от аналогичных связей цинк-кислород в четырехчленном металлоцикле, а длины S–O-связей равны 1,518(6) и 1,551(7) Å, чего и следовало ожидать (табл. 54). Четырехчленный металлоцикл близок к плоскому. Двугранный угол между плоскостями Zn_2O по линии Zn...Zn равен 13,6°, а соответствующий двугранный угол между плоскостями ZnO_2 по линии O(1)...O(2) – 10,7°. Пяти- и шестичленные металлоциклы неплоские, двугранные углы между ними в первой половине молекулы составляет 14,1°, а во второй половине молекулы – 18,2°. Максимальное отклонение атомов от “средних” плоскостей не превышает 0,29 Å (табл. 55). Координационные полиэдры атомов Zn(1) и Zn(2) в структуре можно рассматривать как искаженные квадратные пирамиды, в основаниях которых лежат атомы S(1)O(1)O(2)N(1), с вершинным атомом O(3) для Zn(1),

Таблица 52.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса $\text{NiL}^{94}\cdot\text{Py}$ на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида и пиридина.

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ni – S	2.145(2)	Ni – O	1.856(5)
Ni – N(1)	1.860(6)	Ni – N(3)	1.968(6)
S – C(1)	1.732(7)	O – C(14)	1.316(8)
N(1) – N(2)	1,419(7)	N(1) – C(8)	1,299(8)
N(2) – C(1)	1.312(8)	N(3) – C(15)	1.513(9)
N(3) – C(17)	1,52(1)	C(1) – C(2)	1.47(1)
C(2) – C(3)	1.39(1)	C(3) – C(4)	1,43(1)
C(4) – C(5)	1.39(1)	C(5) – C(6)	1.39(1)
C(8) – C(9)	1.44(1)	C(9) – C(10)	1.44(1)
C(9) – C(14)	1.42(1)	C(10) – C(11)	1.38(1)
C(11) – C(12)	1.41(1)	C(12) – C(13)	1.40(1)
C(13) – C(14)	1,41(1)	C(15) – C(16)	1,53(1)
C(17) – C(18)	1,52(1)		
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1	2	3	4
SNiO	176,7(2)	N(1)NiS	87,5(2)
SNiN(3)	93,7(2)	ONiN(1)	95,0(2)
ONiN(3)	83,8(2)	N(1)NiN(3)	178,7(2)
NiSC(1)	96,5(2)	NiOC(14)	127,7(5)
NiN(1)N(2)	121,3(4)	NiN(1)C(8)	126,7(5)
NiN(3)C(15)	117,3(5)	NIN(3)C(17)	113,6(4)
C(15)N(3)C(17)	108,2(6)	N(2)N(1)C(8)	111,9(6)
C(1)N(2)N(1)	112,2(6)	SC(1)N(2)	122,3(5)
SC(1)C(2)	120,9(5)	C(2)C(1)N(2)	116,8(6)
C(1)C(2)C(3)	121,2(7)	C(1)C(2)C(7)	119,6(6)
C(3)C(4)C(5)	119,4(8)	C(4)C(5)C(6)	120,6(8)
C(5)C(6)C(7)	119,8(7)	C(6)C(7)C(2)	120,7(7)
C(8)C(9)C(10)	117,2(7)	C(9)C(10)C(11)	119,2(8)
C(10)C(11)C(12)	120,1(8)	C(11)C(12)C(13)	121,5(8)
C(12)C(13)C(14)	119,5(7)	OC(14)C(13)	117,4(7)
OC(14)C(9)	123,3(7)	C(9)C(14)C(13)	119,3(6)
N(3)C(15)C(16)	110,6(7)	N(3)C(17)C(18)	110,3(6)

Таблица 53.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре $\text{NiL}^{94}\cdot\text{Py}$

Атом и его отклонение, Å						
Ni	S	N(1)	N(2)	C(8)	O*	C(9)*
0,00	0,00	0,01	-0,01	0,01	0,02	0,10
Ni	O	N(2)	C(1)	C(6)	C(7)	N(3)*
0,01	-0,03	0,00	0,02	0,00	-0,01	0,04
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*
-0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,11
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)*
0,01	0,01	-0,02	0,01	0,00	-0,01	0,11
S	O	N(1)	N(3)	Ni*		
0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01		
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)*
0,01	0,01	-0,02	0,01	0,00	-0,01	0,11
* – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.						

и S(2) O(1)O(2)N(3)O(4) – Zn(2). Оба центральных атома цинка приподняты над “средними” плоскостями оснований пирамид на 0,5 Å. Длины связей S(1)–C(8) 1,736(8) и S(2)–C(22) 1,731(8) Å несколько короче аналогичных длин связей в диметилсульфоксидных лигандах (1,79–1,80 Å). Углы поворота фенильных фрагментов вокруг связей C(8)–C(9) и C(22)–C(23) небольшие и равны 17,2 и 26,1° соответственно.

При рассмотрении димера цинка(II) с другими известными димерами меди(II) показывает, что в случае комплексов меди(II) димеризация комплексов происходит за счет феноксидных атомов кислорода [155, 239], а в случае комплексного соединения цинка(II) мостиками являются тиольные атомы серы.

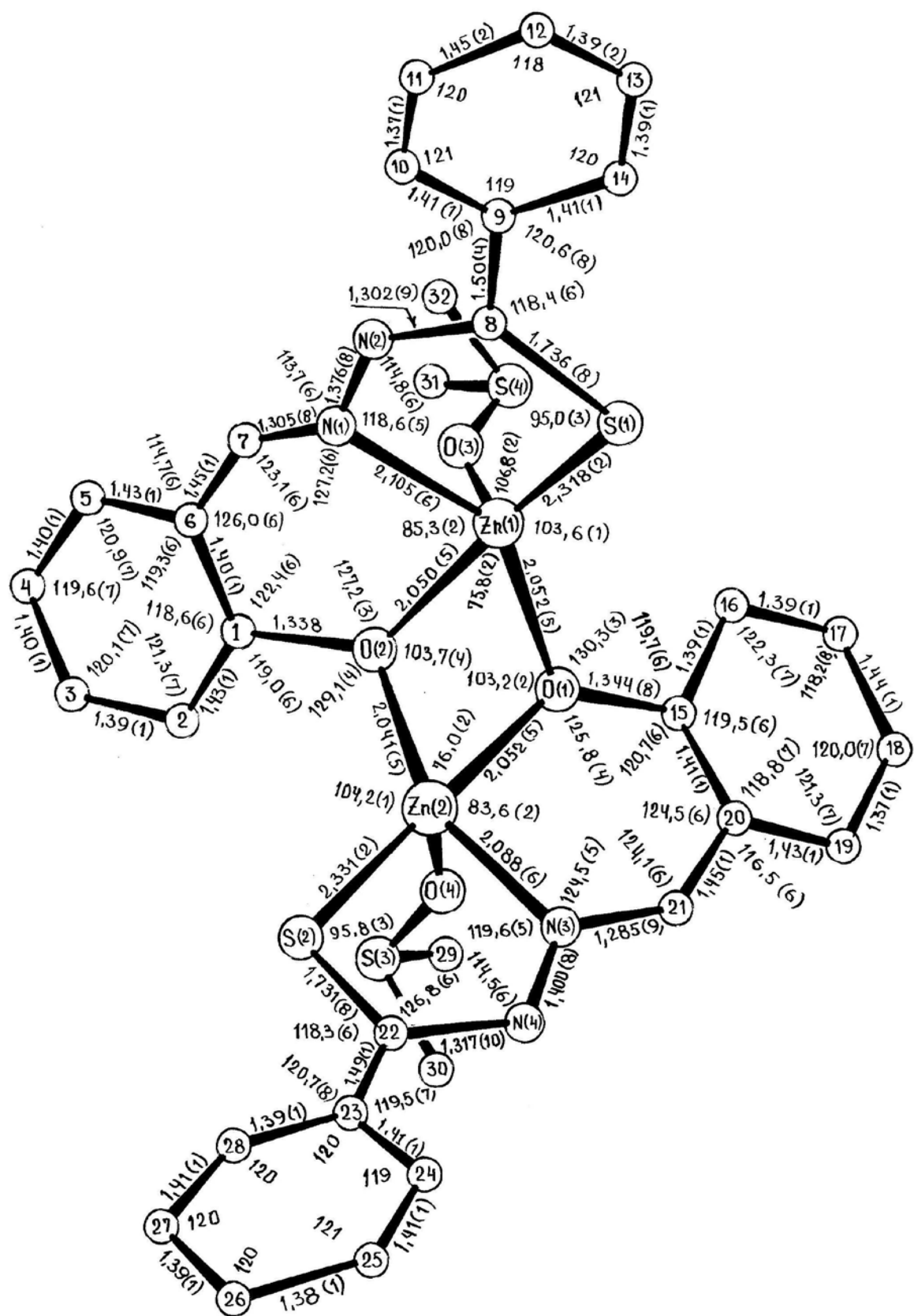


Рис. 62. Кристаллическая структура комплекса цинка(II) $\text{ZnL}^{94} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$ на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида и ДМСО.

Таблица. 54.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса $\text{ZnL}^{94} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$ на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида и диметилсульфоксида.

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ni – S	2.145(2)	Ni – O	1.856(5)
Ni – N(1)	1.860(6)	Ni – N(3)	1.968(6)
S – C(1)	1.732(7)	O – C(14)	1.316(8)
N(1) – N(2)	1,419(7)	N(1) – C(8)	1,299(8)
N(2) – C(1)	1.312(8)	N(3) – C(15)	1.513(9)
N(3) – C(17)	1,52(1)	C(1) – C(2)	1.47(1)
C(2) – C(3)	1.39(1)	C(3) – C(4)	1,43(1)
C(4) – C(5)	1.39(1)	C(5) – C(6)	1.39(1)
C(8) – C(9)	1.44(1)	C(9) – C(10)	1.44(1)
C(9) – C(14)	1.42(1)	C(10) – C(11)	1.38(1)
C(11) – C(12)	1.41(1)	C(12) – C(13)	1.40(1)
C(13) – C(14)	1,41(1)	C(15) – C(16)	1,53(1)
C(17) – C(18)	1,52(1)		
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1	2	3	4
S(1)Zn(1)O(1)	103,6(1)	O(2)C(1)C(2)	119,0(6)
S(1)Zn(1)O(2)	149,8(2)	O(2)C(1)C(6)	122,4(6)
O(1)Zn(1)O(2)	75,8(2)	C(2)C(1)C(6)	118,8(6)
S(1)Zn(1)O(3)	106,8(2)	C(1)C(2)C(3)	121,3(7)
O(1)Zn(1)O(3)	102,6(2)	C(3)C(4)C(5)	119,6(7)
O(1)Zn(1)N(1)	152,4(2)	C(4)C(5)C(6)	120,9(7)
S(1)Zn(1)N(1)	87,2(7)	C(1)C(6)C(5)	119,3(6)
O(2)Zn(1)N(1)	85,3(2)	C(1)C(6)C(7)	126,0(6)
O(3)Zn(1)N(1)	100,4(2)	C(5)C(6)C(7)	114,7(6)
S(2)Zn(2)O(1)	151,3(2)	N(1)C(7)C(6)	123,1(6)
S(2)Zn(2)O(2)	104,2(1)	S(1)C(8)N(2)	127,1(6)
O(1)Zn(2)O(2)	76,0(2)	S(1)C(8)C(9)	118,4(6)
C(2)Zn(2)O(4)	108,9(2)	C(9)C(8)N(2)	114,5(7)

Продолжение таблицы 54.

1	2	3	4
O(1)Zn(2)O(4)	98,7(2)	C(8)C(9)N(10)	120,0(8)
S(2)Zn(2)O(4)	103,9(2)	C(8)C(9)C(14)	120,6(8)
S(2)Zn(2)N(3)	83,2(2)	C(10)C(9)C(14)	119,3(8)
O(1)Zn(2)N(3)	83,6(2)	C(9)C(10)C(11)	120,8(8)
O(2)Zn(2)N(3)	149,3(2)	C(10)C(11)C(12)	120,0(8)
O(4)Zn(2)N(3)	101,6(2)	C(11)C(12)C(13)	118,5(8)
Zn(1)S(1)C(8)	95,0(3)	C(12)C(13)C(14)	121,3(8)
Zn(2)S(2)C(22)	95,8(2)	C(9)C(14)C(13)	120,0(9)
O(4)S(3)C(29)	105,8(2)	O(1)C(15)C(16)	119,7(6)
O(4)S(3)C(30)	103,5(2)	O(1)C(15)C(20)	120,7(6)
C(29)S(3)C(30)	99,2(2)	C(16)C(15)C(20)	119,5(6)
O(3)S(4)C(31)	107,4(2)	C(15)C(16)C(17)	122,3(7)
O(3)S(4)C(32)	103,4(3)	C(16)C(17)C(18)	118,2(8)
C(31)S(4)C(32)	101,5(3)	C(17)C(18)C(19)	120,0(7)
C(3)C(4)C(5)	119,4(8)	C(4)C(5)C(6)	120,6(8)
Zn(1)O(1)Zn(2)	103,2(2)	C(18)C(19)C(20)	121,3(7)
Zn(1)O(1)C(15)	130,3(3)	C(15)C(20)C(19)	118,8(7)
Zn(2)O(1)C(15)	125,8(4)	C(15)C(20)C(21)	124,5(6)
Zn(1)O(2)Zn(2)	103,7(4)	C(19)C(20)C(21)	116,5(6)
Zn(1)O(2)C(1)	127,2(3)	N(3)C(21)C(20)	124,1(6)
Zn(2)O(2)C(1)	129,1(4)	S(2)C(22)N(4)	126,8(6)
Zn(1)O(3)S(4)	121,3(4)	S(2)C(22)C(23)	118,3(6)
Zn(2)O(4)S(3)	126,1(4)	N(4)C(22)C(23)	114,8(6)
Zn(1)N(1)N(2)	118,6(5)	C(22)C(23)C(24)	119,5(7)
Zn(1)N(1)C(7)	127,2(6)	C(22)C(23)C(28)	120,7(8)
N(2)N(1)C(7)	113,7(6)	C(24)C(23)C(28)	119,6(8)
N(1)N(2)C(8)	114,8(6)	C(23)C(24)C(25)	119,2(9)
Zn(2)N(3)N(4)	119,6(5)	C(24)C(25)C(26)	120,8(8)
Zn(2)N(3)C(21)	124,5(5)	C(25)C(26)C(27)	119,6(9)
N(4)N(3)C(21)	114,9(6)	C(26)C(27)C(28)	120,3(9)
N(3)N(4)C(22)	114,5(6)	C(23)C(28)C(27)	120,4

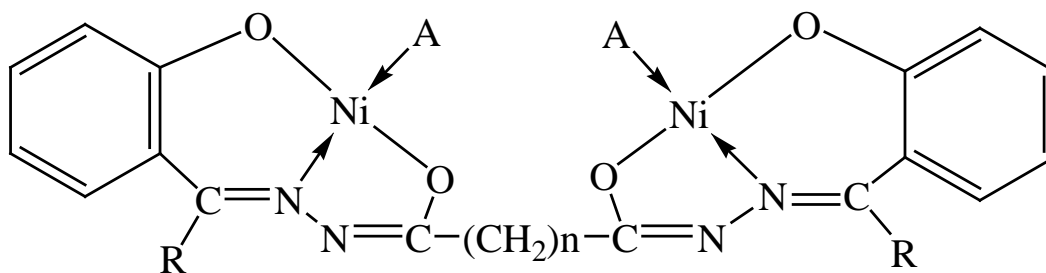
Таблица 55.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре $\text{ZnL}^{94} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$

Атом и его отклонение, Å						
Zn(1)	S(1)	N(1)	N(2)	C(8)	C(9)*	
0,08	-0,08	-0,10	0,05	0,05	0,20	
Zn(1)	O(2)	N(1)	C(1)	C(6)	C(7)	S(1)*
0,20	-0,21	-0,14	0,04	0,15	-0,03	-0,50
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	O(2)*
0,02	-0,02	0,01	0,01	-0,01	0,00	0,05
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)*
0,01	-0,02	0,03	-0,02	0,00	0,00	-0,01
Zn(2)	N(3)	N(4)	C(22)	S(2)	C(23)	O(1)*
-0,01	0,00	0,02	-0,02	0,01	-0,18	-0,89
C(23)	C(24)	C(25)	C(26)	C(27)	C(28)	C(22)*
0,00	0,00	0,01	-0,02	0,01	-0,01	-0,09
Zn(2)	O(1)	N(3)	C(15)	C(20)	C(21)	
0,29	-0,27	-0,23	0,01	0,23	-0,02	
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	
0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	
* – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.						

5.4.3. Гомобиядерные комплексы никеля(II) с дигидразонами ароматических орто-оксикарбонильных соединений

Взаимодействием аммиачно-спиртовых растворов ацетата никеля(II) с соответствующими дигидразонами $\text{H}_4\text{L}^{98} - \text{H}_4\text{L}^{108}$ в соотношении 2:1 или в присутствии донорных оснований синтезированы комплексы с состава $\text{Ni}_2\text{L} \cdot 2\text{A}$ (L – четырежды депротонированный остаток лигандов $\text{H}_4\text{L}^{98} - \text{H}_4\text{L}^{108}$, A = NH_3 , Py, Pire). По результатам элементного анализа, ИК- и ПМР спектров авторы приписывают полученным комплексам биядерное плоско-квадратное строение (XLIV) [43,240-242]:



XLIV

$R=H$, $n=0$, $A=NH_3$ ($Ni_2L^{99} \cdot 2NH_3$), Py ($Ni_2L^{99} \cdot 2Py$); $n=1$, $A=NH_3$ ($Ni_2L^{100} \cdot 2NH_3$), Py ($Ni_2L^{100} \cdot 2Py$); $n=2$, $A=NH_3$ ($Ni_2L^{101} \cdot 2NH_3$); $n=3$, $A=NH_3$ ($Ni_2L^{102} \cdot 2NH_3$); $n=4$, $A=NH_3$ ($Ni_2L^{103} \cdot 2NH_3$); $n=8$, $A=NH_3$ ($Ni_2L^{104} \cdot 2NH_3$); $(CH_2)_n = -CH_2-CH(NH_2)-$, $A=NH_3$ ($Ni_2L^{105} \cdot 2NH_3$); $(CH_2)_n = C_6H_4$: $A=NH_3$ ($Ni_2L^{106} \cdot 2NH_3$), Py ($Ni_2L^{106} \cdot 2Py$).

Схема 34

В ИК спектрах аммиачных комплексов $Ni_2L^{99} \cdot 2NH_3$ отсутствует полоса валентных колебаний амидных $\nu_{(NH)}$, что может свидетельствовать о енолизации лигандов при комплексообразовании. В спектрах отсутствует поглощение выше 1600 см^{-1} , а также отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{(C=O)}$, $\nu_{(N-H)}$ и $\nu_{(O-H)}$, которые обычно проявляются в области 1675 , 3200 и 3400 см^{-1} , соответственно в спектре ИК свободных лигандов (XXV). Полоса поглощения около $3260-3265 \text{ см}^{-1}$ в спектрах ИК комплексных соединений с координированной молекулой пиперидина обусловлена, по-видимому, валентным колебаниям (ν_{N-H}) пиперидина [37,49,61,243]. Такое отнесение подтверждается тем, что в аналогичных комплексах с $A=Py$ поглощение в области $3150-3500 \text{ см}^{-1}$ отсутствует. Полоса $\nu_{(C=O)}$ лигандов в области $1645-1700 \text{ см}^{-1}$ исчезает, но отмечается новая полоса при $1515-1540 \text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями $\nu_{(N=C-O^-)}$ фрагмента молекулы лиганда в комплексе. В области $1285-1310 \text{ см}^{-1}$ появляется новая полоса $\nu_{(C-O)}$ (фенольный), которая смещена в высокочастотную область на $20-25 \text{ см}^{-1}$, по сравнению со спектрами лигандов [36,37,237,244].

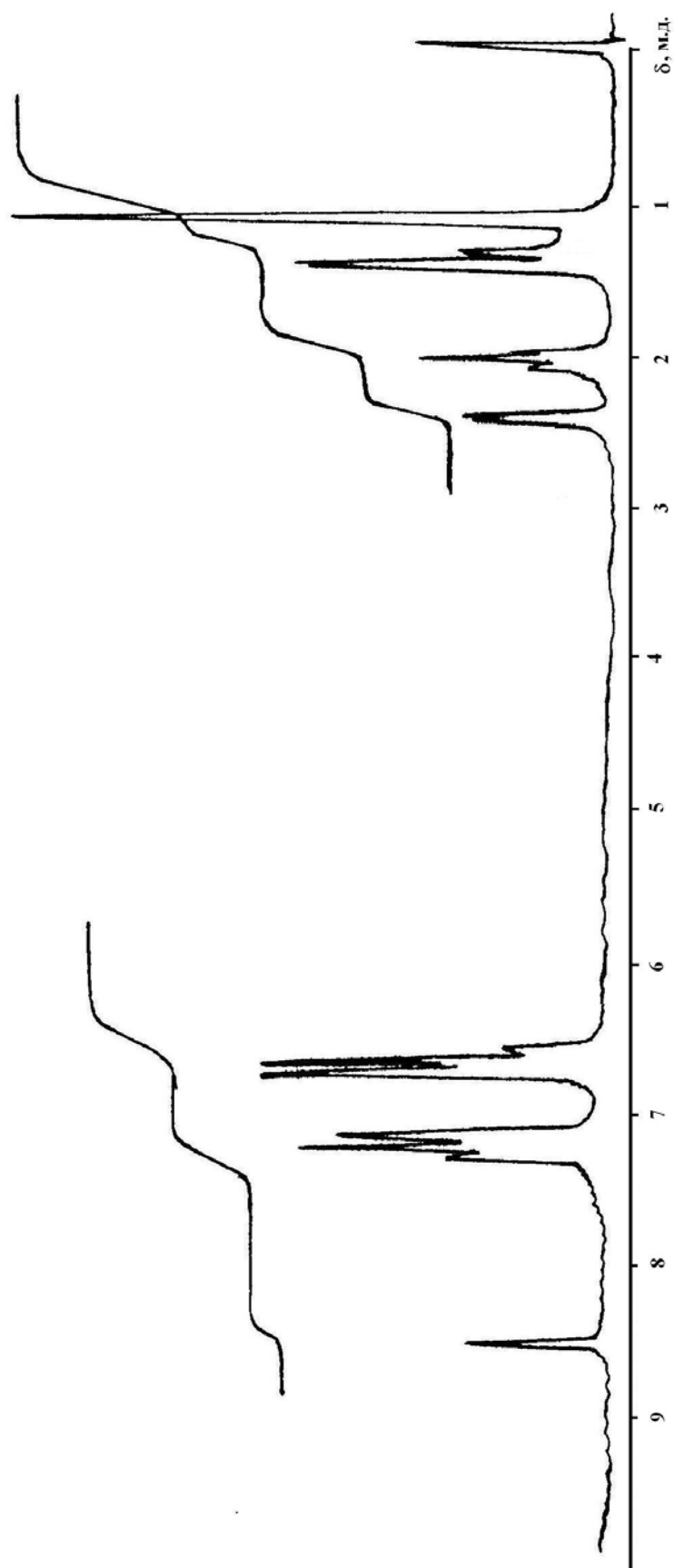


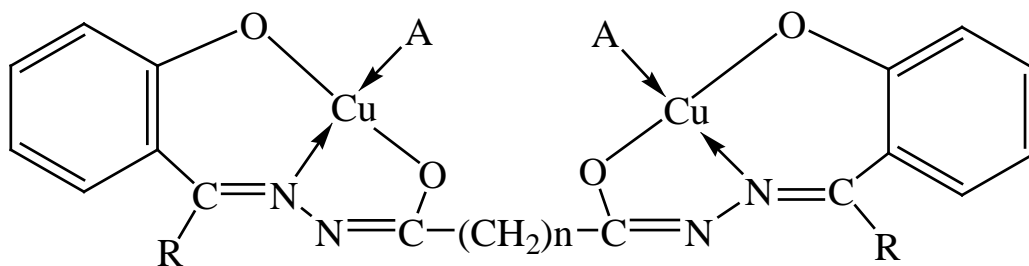
Рис. 63. Спектр ПМР комплекса $\text{Ni}_2\text{L}^{104} \cdot 2\text{NH}_3$ в растворе ДМСО- d_6 .

Комплексные соединения $\text{Ni}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{NH}_3 - \text{Ni}_2\text{L}^{106} \cdot 2\text{NH}_3$ являются диамагнитными, что указывает на плоско-квадратное окружение каждого атома никеля и об этом свидетельствуют и спектры ПМР этих соединений [28,36, 244]. На рис. 63 приведен спектр ПМР комплексного соединения $\text{Ni}_2\text{L}^{104} \cdot 2\text{NH}_3$ в растворе DMSO-d_6 . Сигналы от концевых протонов в комплексе (рис. 63) по сравнению с сигналами свободного лиганда несколько смещены в область слабых полей; протоны мостикового октаметиленового звена резонируют при δ 1,15; 1,40 и 2,45 м.д. с сохранением соотношения интегральных интенсивностей (8:4:4), как в случае свободного лиганда. Протоны о-фениленового цикла салицилового альдегида проявляются в виде несколько уширенного сигнала с центрами при δ 6,58 и 7,35 м.д. Сигнал от одиночного протона азометинового атома углерода зафиксирован при δ 8,50 м.д. Сигналы от протонов аммиака наблюдаются при δ 2,09 м.д. (рис. 63) [37,60,61,245].

5.4.4. Гомо-, гетероби- и моноядерные комплексы меди(II) с дигидразами ароматических орто-оксикарбонильных соединений

Ранее ферро- и антиферромагнитное взаимодействие было обнаружено в биядерных комплексах меди(II), связанных между собой большим числом кислородных, сульфидных или других мостиков [170,171,223,246-255]. Они имеют специфические спектры ЭПР [248-251, 253-257].

Состав, полученных гомобиядерных комплексных соединений меди(II) подтвержден результатами элементного анализа. ИК спектры комплексов меди(II) типа XLV практически идентичны ИК спектрам аналогичных по составу комплексов никеля(II) [223,237,252], для которых биядерное строение в твердом состоянии доказано ранее методом РСА [223,228,236, 244,252], а в растворах методом ПМР [255]. Поэтому для комплексных соединений меди(II) с одноименными лигандами позволило предложить следующее строение (XLIV):



XLV

$R=H$, $A=NH_3$: $n = 0$, $(Cu_2L^{99} \cdot 2NH_3)$, $1(Cu_2L^{100} \cdot 2NH_3)$, $2(Cu_2L^{101} \cdot 2NH_3)$;
 $n = 3$: $A = NH_3$ ($Cu_2L^{102} \cdot 2NH_3$), $A = Pipe$ ($Cu_2L^{102} \cdot 2Pipe$); $n = 4$: $A=NH_3$
 $(Cu_2L^{103} \cdot 2NH_3)$, $A=Pipe$ ($Cu_2L^{103} \cdot 2Pipe$); $n = 8$: $A = NH_3$ ($Cu_2L^{104} \cdot 2NH_3$),
 $A=Pipe$ ($Cu_2L^{104} \cdot 2Pipe$); $(CH_2)_n = -CH_2-CH(NH_2)-$, $A=NH_3$ ($Cu_2L^{105} \cdot 2NH_3$),
 $A=Pipe$ ($Cu_2L^{105} \cdot 2Pipe$); $(CH_2)_n = -C_6H_4-$, $A=NH_3$ ($Cu_2L^{106} \cdot 2NH_3$), $A=Pipe$
 $(Cu_2L^{106} \cdot 2Pipe)$;

$R = CH_3$: $n = 0$, $A=Pipe$ ($Cu_2L^{107} \cdot 2Pipe$); $n = 1$, $A=Pipe$ ($Cu_2L^{108} \cdot 2Pipe$), $A =$
 Py ($Cu_2L^{108} \cdot 2Py$); $n = 2$, $A = Py$ ($Cu_2L^{109} \cdot 2Py$).

Схема 35

Обменные взаимодействия в комплексах меди(II) типа XLV на основе гексадентатных лигандов авторы изучали методами магнетохимии и в жидких растворах методом ЭПР при температуре 300 и 77К, где проявляется (СТС) от двух эквивалентных ионов Cu(II) [237,243,245,246,248,252-255].

Авторами были получены интересные результаты при исследовании методом ЭПР гомобиядерных комплексов меди(II). В спектрах ЭПР поликристаллических образцов комплексов типа (XLV) с $n=0$ ($Cu_2L^{99} \cdot 2NH_3$, $Cu_2L^{107} \cdot 2NH_3$) в низких полях при $H=1700$ э. наблюдается “запрещенный” переход, отвечающий спиновым переходам между состояниями $\Delta m_I = \pm 2$, что свидетельствует о наличии в этих комплексах антиферромагнитного обменного взаимодействия (рис. 64 а, б) [28,36,237,257].

Статическая магнитная восприимчивость $\chi(T)$ измерена в интервале температур 77-300К (табл.76) для поликристаллических образцов $Cu_2L^{98} \cdot 2Py$ - $Cu_2L^{103} \cdot 2Py$ (XLV) относительным методом Фарадея. В полученные значения

χ внесены поправки на температурно-независимый парамагнетизм и диамагнетизм лигандов [248,255,263].

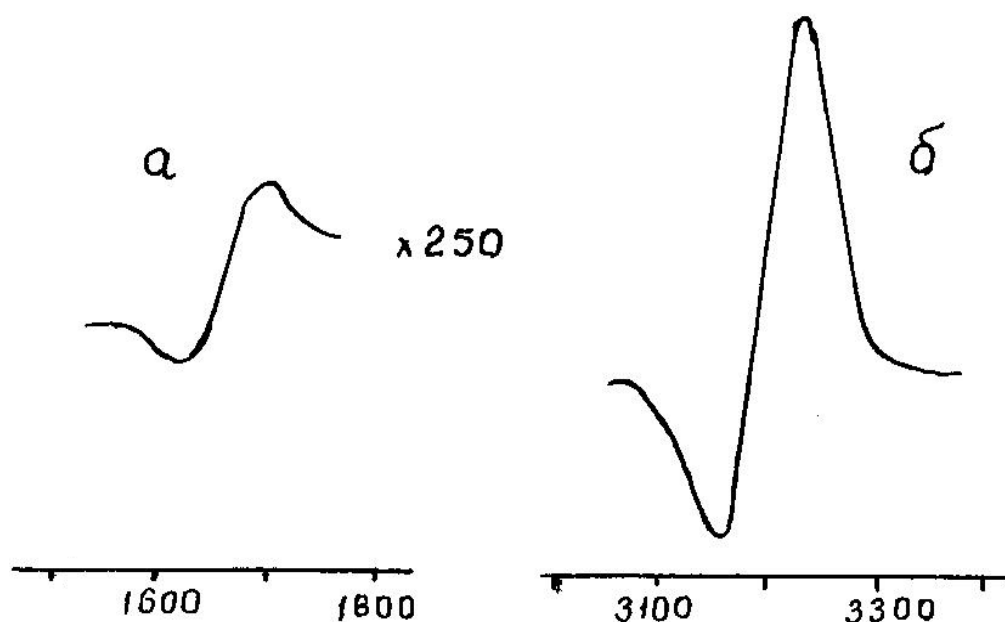


Рис. 64. Спектр ЭПР поликристаллических образцов: $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Pirе}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Pirе}$ при 77К – а и 300К – б.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов жидких и замороженных растворов $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}$ - $\text{Cu}_2\text{L}^{102}\cdot 2\text{Py}$ в толуоле или в смеси толуол + хлороформ сняты при 77 и 300К. Теоретическую обработку данных ЭПР исследователи проводили на ЭВМ методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами по методике, описанной в [257-259]. Для облегчения интерпретации спектров ЭПР в некоторых случаях использовали образцы, обогащенные изотопом ^{63}Cu и ^{65}Cu до 99,8 % [28,239,259]

Исследование статической магнитной восприимчивости показало, что в $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}$ эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф.}} = 8\chi'_m T$ уменьшается от 1,62 при 300К до 1,26 М.Б. при 77К. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф.}}(T)$ хорошо описывается в рамках модели изотропного антиферромагнитного обмена для двух центров со спинами $S_1=S_2=1/2$ [37,60,61,254,257,258] при значениях обменного параметра $-2J=80 \text{ см}^{-1}$. В случае комплексов

$\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}-\text{Cu}_2\text{L}^{100}\cdot 2\text{Py}$ $\mu_{\text{эфф.}} \sim 1,8$ М.Б. и не зависит от температуры. Это означает, что соединения $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}-\text{Cu}_2\text{L}^{103}\cdot 2\text{Py}$ содержат только ионы Cu(II) с $S_i=1/2$. Поскольку нижняя граница температурного интервала $T=77\text{K}$, то при наличии обменных взаимодействий в этих соединениях оценки показывают, что обменный параметр не должен превышать 10 см^{-1} .

Спектры ЭПР поликристаллических образцов $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}-\text{Cu}_2\text{L}^{103}\cdot 2\text{Py}$ представляют собой обменно-суженные линии. Анизотропия g-фактора разрешается только для $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}$, что может объясняться особенностями кристаллической структуры или ослаблением межмолекулярного взаимодействия за счет сильного внутримолекулярного антиферромагнетизма. Кроме того, в спектрах ЭПР комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}$ при $H \approx 0,17$ Тл наблюдается запрещенный переход $\Delta m = \pm 2$. Как известно [187,261,262], интенсивность этого перехода $\sim |D|^2$, где D – параметр анизотропного спин-спинового взаимодействия. Отсюда следует, что для соединения $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}$ значение $|D|^2$ максимален. Спектры ЭПР замороженных растворов $\text{Cu}_2\text{L}^{100}\cdot 2\text{Py}-\text{Cu}_2\text{L}^{104}\cdot 2\text{Py}$ имеют вид плохо разрешенной анизотропной СТС (рис. 65), что для мооядерных комплексов Cu(II) в общем не типично. Поскольку тонкая структура, обусловленная анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, также не разрешается, такие спектры разумно интерпретировать как суперпозицию сверхтонкой и тонкой структуры (ТС) при низких значениях констант ТС и СТС.

Наиболее интересны спектры ЭПР жидких растворов, представляющие хорошо разрешенную СТС от двух эквивалентных ионов меди(II) (рис.65). Так как подобные спектры для биядерных комплексов меди(II) наблюдаются впервые, и многие ученые обратили внимание на это [223,225,237,240-243].

Таблица 56.

Параметры спектров ЭПР некоторых гомобиядерных комплексов меди(II) в растворе хлороформа при комнатной температуре и значения магнитной восприимчивости в твердом состоянии

Соединение	$\mu_{\text{эфф.}}$, при 300/77K*	$g_{\text{тв.}}$, $\pm 0,001$	g , $\pm 0,001$	a_{Cu} , $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$
$\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{NH}_3$	1,68/1,21	2,105	—	—
$\text{Cu}_2\text{L}^{100} \cdot 2\text{NH}_3$	1,91/1,81	2,115	—	—
$\text{Cu}_2\text{L}^{100} \cdot 2\text{Py}$	1,80/1,79	2,112	2,093	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{100} \cdot 2\text{Pipe}$	—	2,095	2,094	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{Py}$	1,81/1,76	2,076	2,093	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{Pipe}$	—	—	2,093	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$	—	—	2,097	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Pipe}$	—	—	2,095	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{103} \cdot 2\text{Py}$	—	—	2,094	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{103} \cdot 2\text{Pipe}$	—	—	2,094	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{104} \cdot 2\text{NH}_3$	1,65/1,31	2,139	—	—
$\text{Cu}_2\text{L}^{105} \cdot 2\text{NH}_3$	—	2,134	—	—
$\text{Cu}_2\text{L}^{105} \cdot 2\text{Py}$	—	—	2,093	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{106} \cdot 2\text{Pipe}$	—	—	2,093	0,0046
$\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{NH}_3$	1,84/1,74	2,185	—	—
$\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$	1,74/1,71	2,055	2,094	0,0047
Примечание: * — магнитный момент рассчитан на один ион меди(II) в молекуле комплекса				

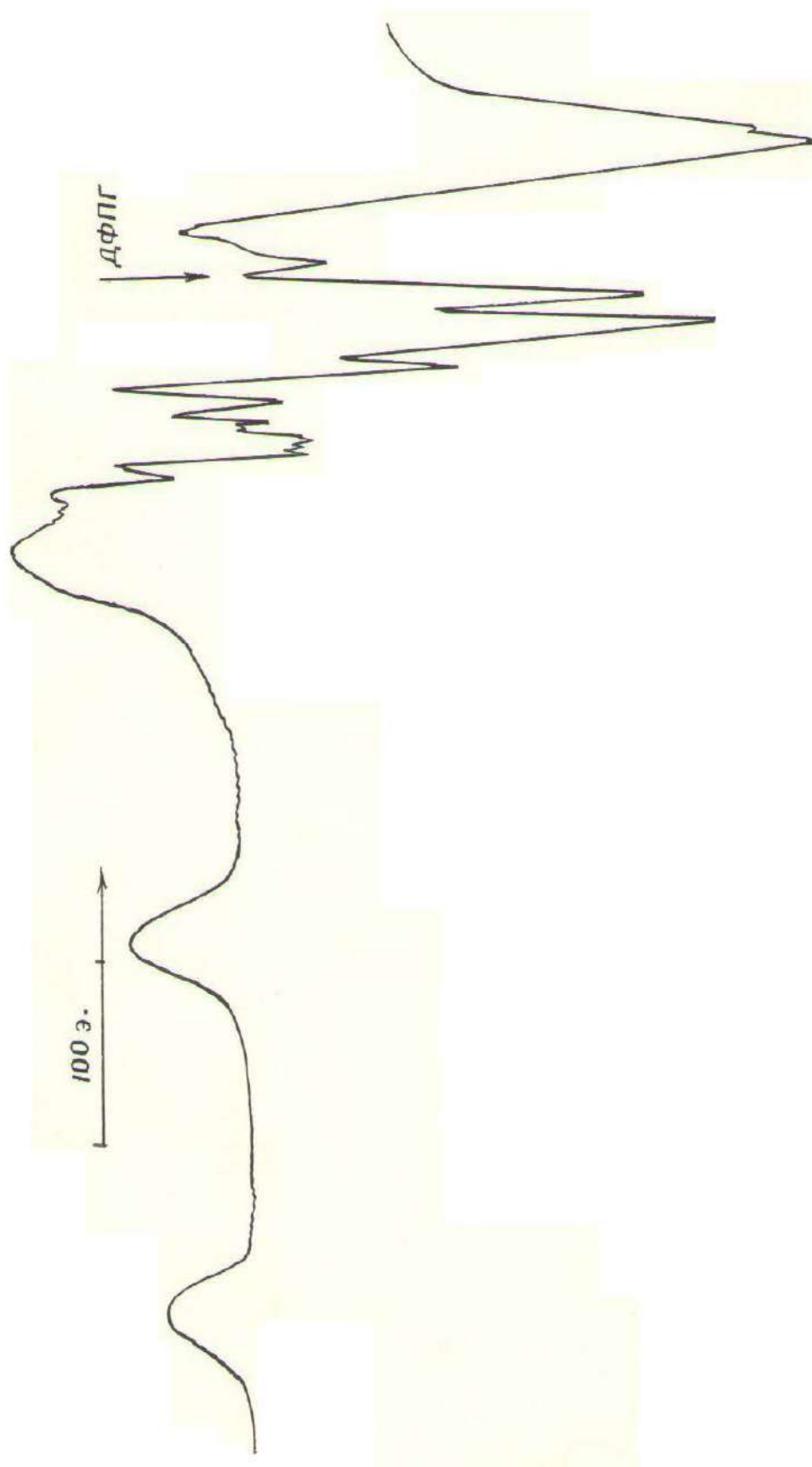


Рис. 65. Спектры ЭПР магниторазбавленного поликристаллического порошка из смеси соединений $\text{Cu}_2\text{L}^{99.2}\text{Ru}$ и $\text{Ni}_2\text{L}^{99.2}\text{Ru}$ в соотношении 1:50 при 77К.

Как известно, спектры ЭПР моноядерных комплексов $S = 1/2$ без учета дополнительной СТС (ДСТС) от лигандов описывается спиновым гамильтонианом (СГ) (10) [239,240,250,263]:

$$H_i = \beta S_i g_i H + S_i A_i I_i, \quad (10)$$

где g_i – g-тензор; A_i – тензор СТС от центрального иона. Если два моноядерных фрагмента образуют димер, в котором парамагнитные ионы связаны изотропным обменом, то СГ в первом приближении принимает вид (11) [242,243,245,253,263]:

$$\begin{aligned} H = H_1 + H_2 - 2gS_1S_2 = & \beta(S_1+S_2)gH + (S_1+S_2)(A/2)(I_1+I_2) + \\ & + (S_1-S_2)(A/2)(I_1-I_2) - 2gS_1S_2 = \beta SgH + S(A/2)(I_1+I_2) + (S_1-S_2)(A/2)(I_1-I_2) - \\ & - g[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] \end{aligned} \quad (11)$$

где при $S_1=S_2=1/2$ полный спин $S=S_1+S_2$ принимает значения $S=0$ или ± 1 . Внутри синглетного состояния переходов нет. Однако, как показано, например, в [37,158,183,243,257,259], при малой величине $|g|$ возможно появление синглет-триплетных переходов или смешивание ядерных состояний синглета и триплета оператором $(S_1-S_2)(A/2)(I_1-I_2)$, входящим в (2). В обоих случаях должен наблюдаться спектр, который сильно отличается от простой последовательности семи эквивалентных линий.

Поскольку экспериментально наблюдаются именно простые спектры, обменный параметр в (11) должен удовлетворять соотношению $|J| \gg \hbar \nu |A|$.

При соблюдении этого условия уравнение (2) сводится к эффективному СГ триплетного состояния (12):

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1+I_2) \quad (12)$$

Из весьма общих соображений следует, что СГ (12) должен содержать вклад анизотропного спин-спинового взаимодействия, так что полный вклад СГ для триплетного состояния имеет вид:

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1+I_2) + SDS, \quad (13)$$

где тензор D представляет собой сумму так называемых обменных (D_{ex}) и диполь-дипольных (D_{dd}) вкладов. Для D_{ex} справедлива оценка [249]:

$$|D_{ex}| \sim (\Delta g / g)^2 J, \quad (14)$$

В приближении точечных диполей [28]

$$|D_{dd}| \sim \beta^2 / r^3 \quad (15)$$

где r – расстояние металл-металл. В комплексах $\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}$ - $\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$ величина r , по-видимому, превышает 5 Å, поэтому для них $|D_{dd}| < 0,01 \text{ см}^{-1}$. Оценка $|D_{ex}|$ зависит от степени анизотропности g -фактора и величины обменного параметра. Как известно [263], для комплексов рассматриваемого типа $(\Delta g/g) \sim 0,1$. Поэтому для них $|D_{ex}| \sim 0,01J$. Отсюда, в частности, следует, что для $\text{Cu}_2\text{L}^{98} \cdot 2\text{Py}$ $|D_{ex}|$ может достигать $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Столь большая величина $|D|$, по-видимому, и объясняет особенности спектров ЭПР этого соединения. Для $\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}$ - $\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$ значения J неизвестны. Однако полученные результаты и формула (14) позволяют их оценить. Действительно, в экспериментальных спектрах жидких растворов (рис.66) эффекты вращательного усреднения приводят к полному исчезновению анизотропии.

Таблица 57.

Параметры ЭПР для комплексов $\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}$ - $\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$ и $\text{NiCuL}^{103} \cdot 2\text{Py}$

Соединение	$g \pm 0,003$	$A_{\text{Cu}} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	α	β	γ	δ
$\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}$	2.092	43.6	27.5	6.1	0.28	-0.1
$\text{Cu}_2\text{L}^{100} \cdot 2\text{Py}$	2.094	44.5	27.8	7.0	0.46	-0.29
$\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$	2.097	45.7	26.1	7.2	0.56	6.7
$\text{Cu}_2\text{L}^{103} \cdot 2\text{Py}$	2.105	≈ 82.0	-	-	-	-
$\text{NiCuL}^{103} \cdot 2\text{Py}$	2.105	$76.6^*; 82.1^{**}$	28.3	13.3	2.5	
Примечание: * A_{Cu} для изотопа 63. ** A_{Cu} для изотопа 65.						

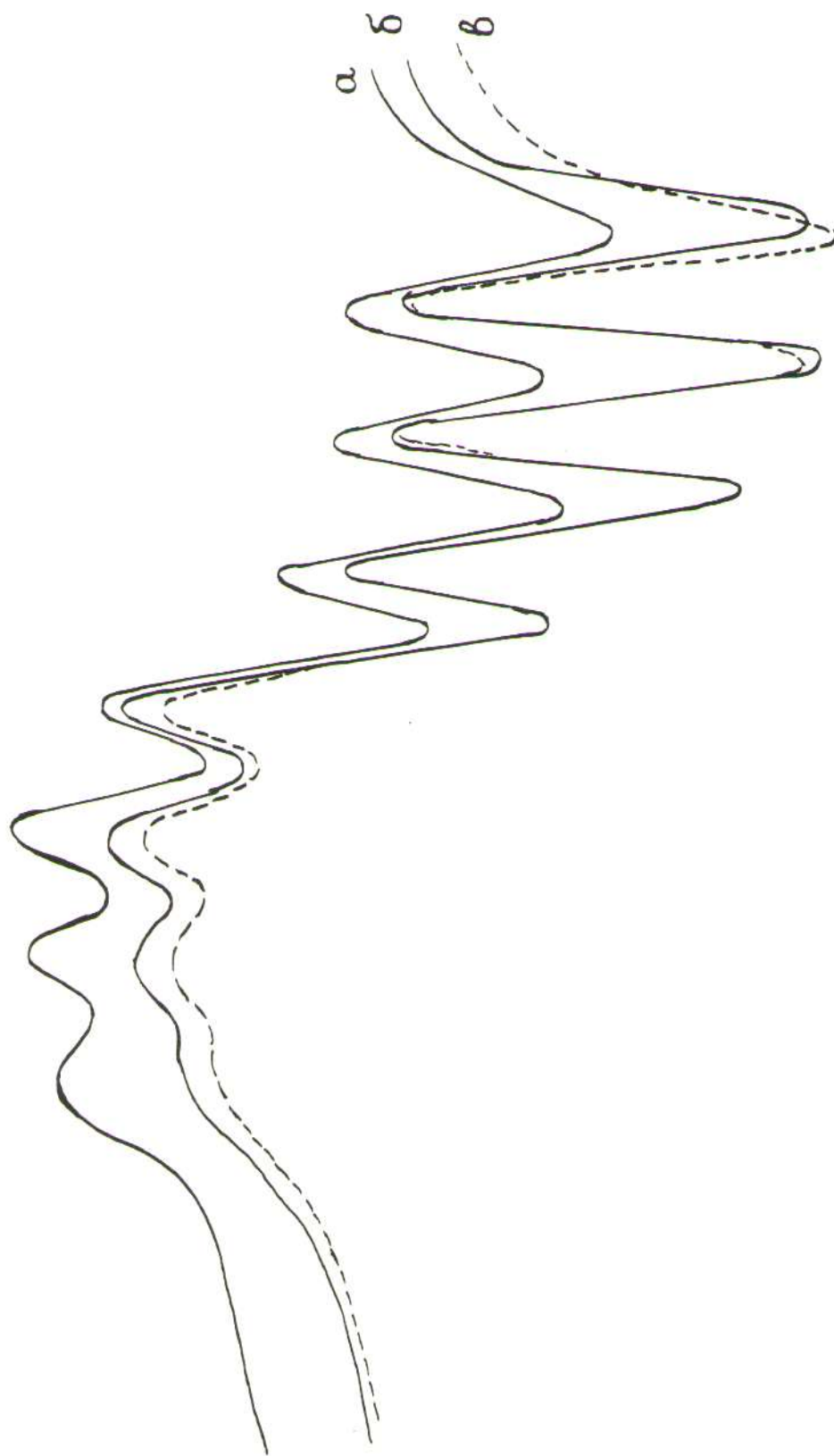


Рис. 66. Спектры ЭПР растворов комплексов меди(II): $\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}-$ (а) и $\text{Cu}_2\text{L}^{100} \cdot 2\text{Py}-$ (б) в растворе хлороформа и теоретический спектр – (в).

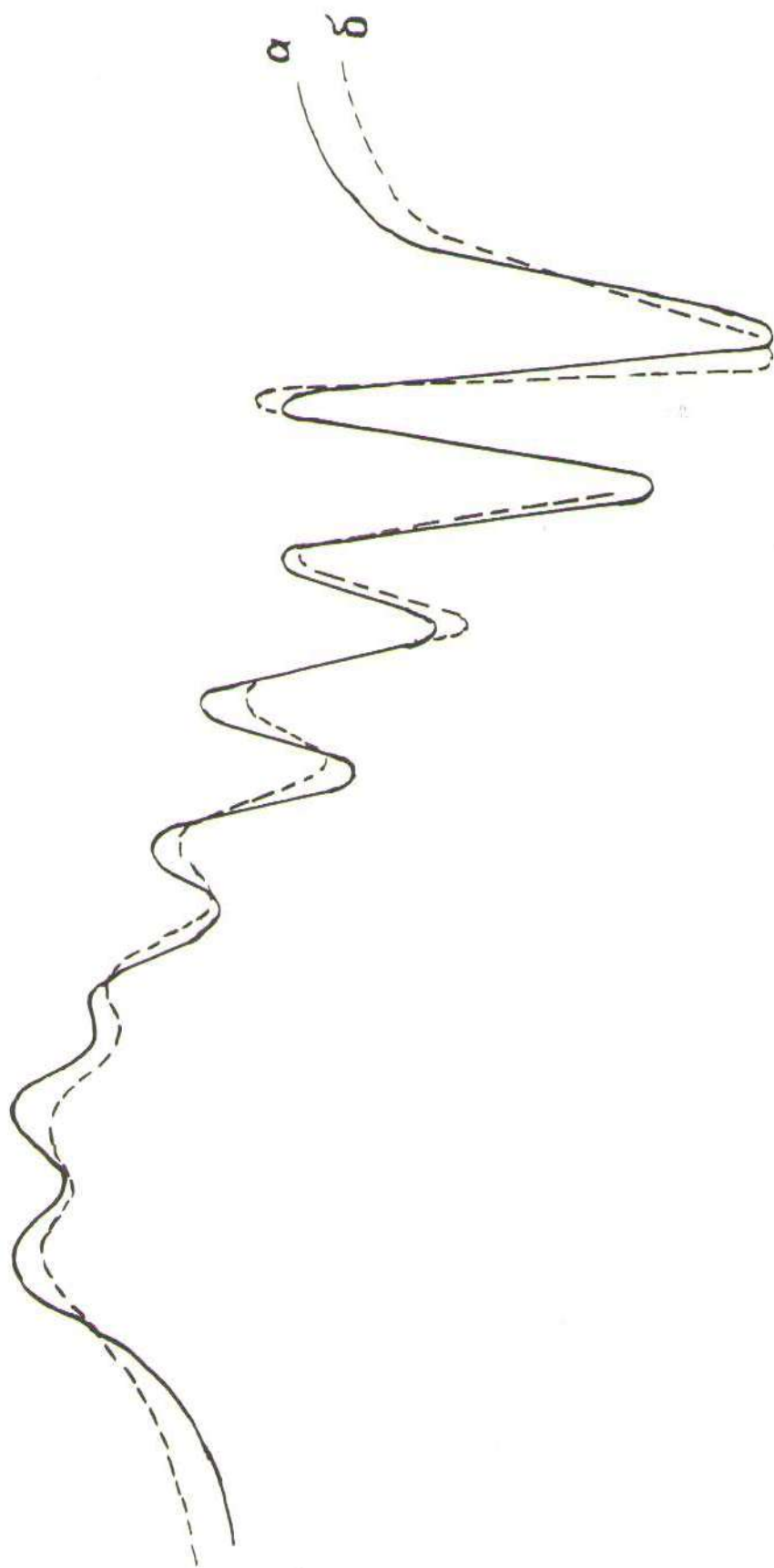


Рис. 67. Спектр ЭПР комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Ru}$ в растворе хлороформа – (а) и теоретически построенный – (б).

В соответствии с теорией вращательной релаксации [61] это означает, что $|\Delta g\beta H|$, $|A|$, $|D|$ много меньше частоты вращения молекул $1/j_R$. В мооядерных комплексах $|\Delta g\beta H|$, $|A| < 1/j_R$. Однако из вида спектров замороженных растворов $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}-\text{Cu}_2\text{L}^{101}\cdot 2\text{Py}$ следует, что для них $|D| \sim |\Delta g\beta H|$, $|A|$. Поэтому для них условие усреднения $|D| < 1/j_R$ выполняется. Кроме того, из соотношений $|D_{ex}| \sim |D| \sim |\Delta g\beta H|$, $|A| \sim 0.01-0.02 \text{ см}^{-1}$ и $|g| \sim 100 |D_{ex}|$ легко находим, что $|J| \sim 1-3 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что эта оценка не противоречит магнетохимическим данным и хорошо согласуется с экспериментальным значением $-2J=1.5 \text{ см}^{-1}$, полученным в [263] для бидентатного комплекса Cu(II) , котором предполагается наличие канала обмена через насыщенную цепочку $-(\text{CH}_2)_2-$.

Поскольку для $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}-\text{Cu}_2\text{L}^{102}\cdot 2\text{Py}$ справедливы неравенства $|J| \gg \hbar\nu$, $|A|$; $|D| < 1/j_R$, спектры ЭПР их жидких растворов должны хорошо описываться СГ (12). С целью проверки этого вывода было проведено обработка опытных данных методом наилучшего приближения между экспериментальными спектрами и теоретическими, отвечающими СГ (12) [250, 252-256]. Так как расщепление СТС невеликого ($\sim 0.04 \text{ Тл}$), использовались решения СГ (12) в первом порядке теории возмущений [239,250-252]:

$$\hbar\nu = g_0\beta HM + (A/2)M(m_1+m_2) \quad (16)$$

где $M = 1,0,-1$ – проекции электронного спина, а $m_1, m_2 = -I_i \dots I_i$ –ядерного спина (для атомов меди $I_i=3/2$). Отсюда легко находятся выражения для резонансных полей разрешенных переходов:

$$H_p = \hbar\nu/g_0\beta - (A/2) \cdot g\beta \cdot M \cdot (m_1+m_2) \quad (17)$$

Теоретические спектры строили путем суммирования формы линии индивидуальных переходов, центрированных вокруг H_p . В качестве функции формы линии использовались функции Лоренца [264]. В соответствии с

теорией релаксации [61] одноцентровые вклады в ширину линии задавались выражением

$$\Delta H_{p-p}(i) = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2 \quad (18)$$

где m_i – проекция ядерного спина; α , β , γ - параметры. Поскольку исследованные комплексы с мостиками $-(CH_2)_n$ могут проявлять стереохимическую нежесткость, учитывался также вклад обусловленный внутри-молекулярным движением в биядерном комплексе вокруг полиметиленового мостика [265]:

$$\Delta H_{p-p}(1,2) = \delta(m_1 - m_2)^2 \quad (19)$$

Параметры теории g_0 , A , α , β , γ , δ варьировались до достижения минимума функционала ошибки:

$$F = 1/N \left[\sum_{i=1}^N (Y_i^{\text{э}} - Y_i^T)^2 \right] \quad (20)$$

где $Y_i^{\text{э}}$ и Y_i^T - экспериментальные и теоретические значения поглощений ЭПР в дискретных точках спектров. Достоверность результатов обеспечивалось большим числом экспериментальных точек ($N \sim 500-1000$) и малыми остаточными значениями F .

Найденные параметры наилучшего приближения при минимальных остаточных значениях F приведены в таблице 57.

При рассмотрении полученных результатов прежде всего, следует отметить, что значения $g_0=2.10$ близки к известным для моноядерных комплексов $Cu(II)$ с аналогичной координационной сферой [2O,2N] [159, 160,239,240]. Это означает, что димеризация не приводит к существенным изменениям в геометрическом и электронном строении моноядерных фрагментов. К такому же выводу приводит анализ значений параметров уширения α , β и γ соотношения между которыми ($\alpha \gg \beta > \gamma > 0$) то же, что и в большинстве моноядерных комплексов $Cu(II)$ с плоскочватратной геометрией [263]. Некоторое увеличение β и γ в ряду соединений $Cu_2L^{99} \cdot 2Py$ -

$\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$ легко объясняется увеличению размера молекул, приводящим к увеличению времени вращательной корреляции j_R .

С другой стороны, константа СТС от атомов меди в два раза меньше, чем в мономерных комплексах меди с координационной сферой $[\text{O}_2, 2\text{N}]$ и точно соответствует аналогичной константе и димерах меди, которая наблюдается в поликристаллических порошках на запрещенном переходе $\Delta m_i = \pm 2$ [261,266].

Параметр уширения δ при переходе от $\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}$ к $\text{Cu}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{Py}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$ возрастает практически на порядок. Если учесть, что появление этого параметра связано с динамическим спиновым обменом, который и свою очередь обусловлен конформационными переходами, то такой результат вполне разумен: при увеличении длины мостика $-(\text{CH}_2)_n$ - стереохимическая нежесткость димерных молекул должна возрастать.

При рассмотрении комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^{104} \cdot 2\text{Py}$ с $-(\text{CH}_2)_n = 8$ мостиком, как видно из рис. 68 а, в жидком растворе $\text{Cu}_2\text{L}^{104} \cdot 2\text{Py}$ имеет спектр ЭПР с СТС из четырех линий, характерных для моноядерных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$. Значения параметров ЭПР, приведенные в табл. 57 и 58, также типичны для моноядерных комплексов с координационной сферой $[\text{N}_2, \text{O}_2]$. Как следует, например, из [265], появление такого спектра означает, что для $V \quad |J| \ll |A|$.

Таким образом, при переходе от $\text{Cu}_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}$ - $\text{Cu}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{Py}$ к $\text{Cu}_2\text{L}^{102} \cdot 2\text{Py}$ энергия обменных взаимодействий резко убывает. Этот результат неудивителен, поскольку в комплексе $\text{Cu}_2\text{L}^{104} \cdot 2\text{Py}$ обменные взаимодействия реализуются через весьма длинный мостик $-(\text{CH}_2)_8$ и их энергия, безусловно, очень мала. Заметно уширенный вид компонент СТС легко объясняется влиянием слабых дипольных и обменных взаимодействий. Необходимо, однако, отметить, что расстояние в спектре между 2-й и 3-й компонентами сущест-

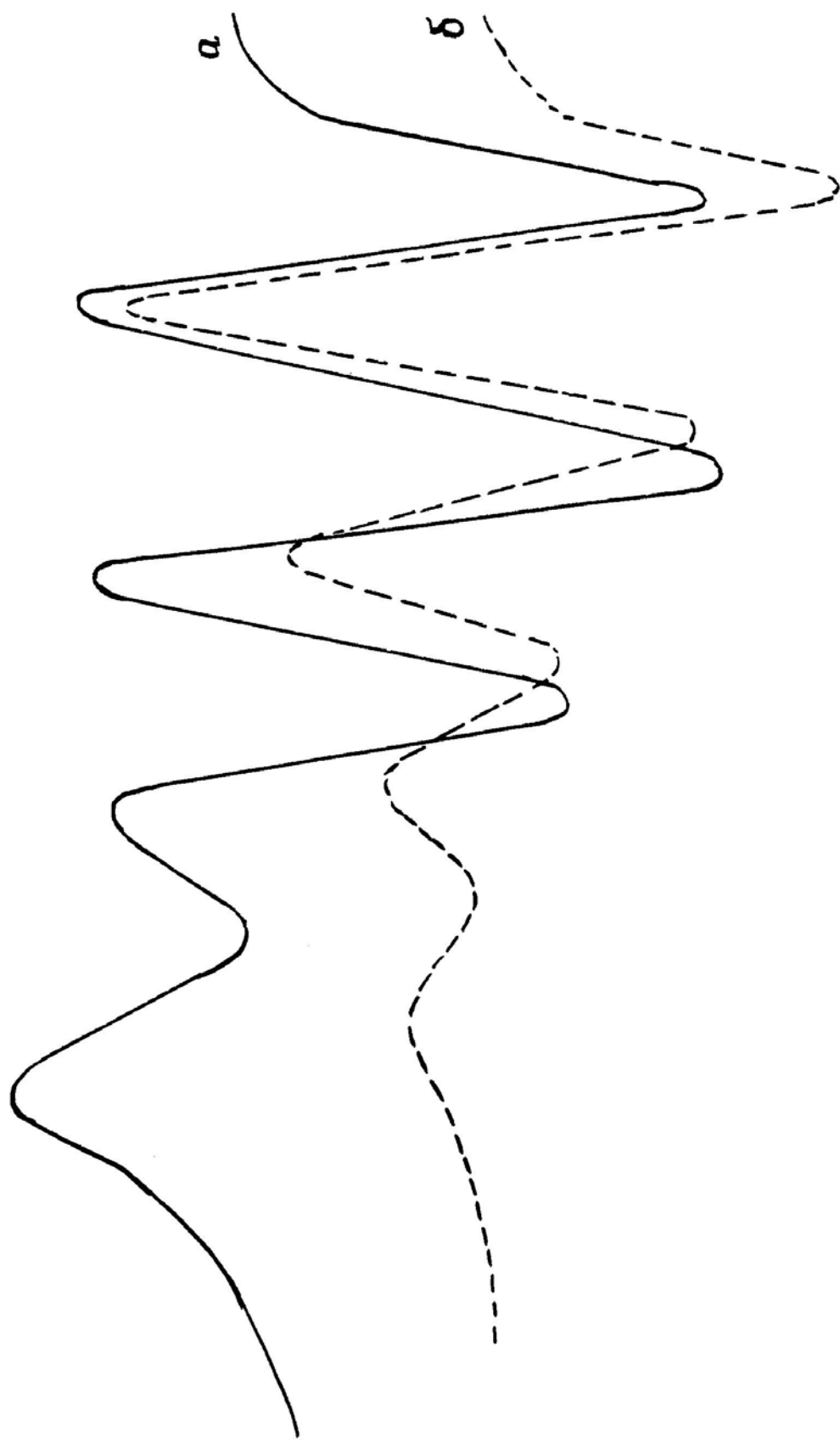


Рис. 68. Спектры ЭПР: гомобиядерного комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^{104} \cdot 2\text{Py}$ (a) и гетеробиядерного комплекса $\text{NiCuL}^{104} \cdot 2\text{Py}$ (б) в растворе хлороформа при 293 К.

венно меньше, чем между остальными. Расстояние между 1-й и 2-й компонентами считая со стороны слабого магнитного поля равно 0.087 Тл, между 2-й и 3-й – 0.075 Тл и между 3-й и 4-й – 0.090 Тл (рис. 68 а). По-видимому, уравнение Брейта-Раби в соединении $\text{Cu}_2\text{L}^{104}\cdot 2\text{Py}$ выполняется плохо из-за того, что даже при длине полиметиленового мостика в восемь атомов углерода все еще существуют, хотя и очень слабые, обменные взаимодействия между неспаренными электронами двух атомов меди в гомобиядерном комплексе, которые проявляются в сближении второй и третьей компонент СТС от атома меди и плохом разрешении ДСТС от атомов азота.

Как известно, в полиметиленовой цепочке реализуются только σ -связи и полностью отсутствуют π -связи. Исследованные гомобиядерные соединения меди $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}$ - $\text{Cu}_2\text{L}^{109}\cdot 2\text{Py}$ характеризуются наличием обменных взаимодействий, которые осуществляются по σ -связям полиметиленового мостика. Вопрос о механизме передаче обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между двумя неспаренными электронами по цепочке σ -связей на такие большие расстояния пока остается открытым.

Таким образом, оценена величина обменного интеграла по цепочке σ -связей $-(\text{CH}_2)_n-$, где $n=0-8$, в биядерных комплексах меди(II):

- при $n=0$ и $S_1=S_2=1/2$ для комплексов $\text{Cu}_2\text{L}^{99}\cdot 2\text{Py}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{106}\cdot 2\text{Py}$ величина обменного параметра составляет $-2J=80 \text{ см}^{-1}$, для комплексных соединений $\text{Cu}_2\text{L}^{100}\cdot 2\text{Py}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{101}\cdot 2\text{Py}$ с $n=1-2$ эта величина не превышает $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ и, наконец, для соединений $\text{Cu}_2\text{L}^{102}\cdot 2\text{Py}$, $\text{Cu}_2\text{L}^{103}\cdot 2\text{Py}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{104}\cdot 2\text{Py}$ с длиной цепочки $n=3-4$ и далее величина обменного интеграла убывает до $1-3 \text{ см}^{-1}$.

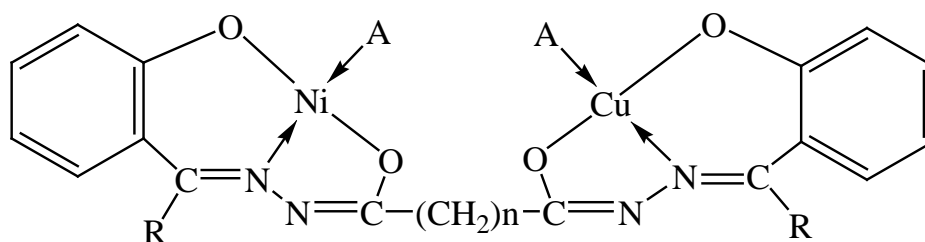
- экспериментально установлено, что при удлинении полиметиленовой цепочки до $n=8$ величина обменного интеграла уменьшается на два порядка.

- показано, что для адекватного описания ширины и формы линий спектра ЭПР при удлинении полиметиленовой цепочки необходимо учитывать

вклад в ширину линии, обусловленный внутримолекулярным движением в биядерном комплексе вокруг полиметиленового мостика.

Обычно в мооядерных комплексах металлов, согласно уравнению Брейта-Раби [170-173,239], с одной стороны спектра наблюдается минимальное расстояние между двумя крайними компонентами, которое постепенно возрастает, с другой стороны спектра расстояние между компонентами становится максимальным.

Для однозначного доказательства рассматриваемой версии авторы синтезировали смешанные гетеробиядерные комплексы никеля(II) и меди(II) аналогичными лигандами. Взаимодействием лигандов с ацетатами Ni(II) и Cu(II) в соотношении 1:1:1 и в присутствии донорных оснований получены гетеробиядерные комплексы никеля(II) и меди(II) (XLVI) [28,32-36]:



XLVI

R=H, n=0, A=NH₃ (NiCuL⁹⁹·2NH₃), Pipe (NiCuL⁹⁹·2Pipe); n=1, A=Pipe (NiCuL¹⁰⁰·2Pipe)

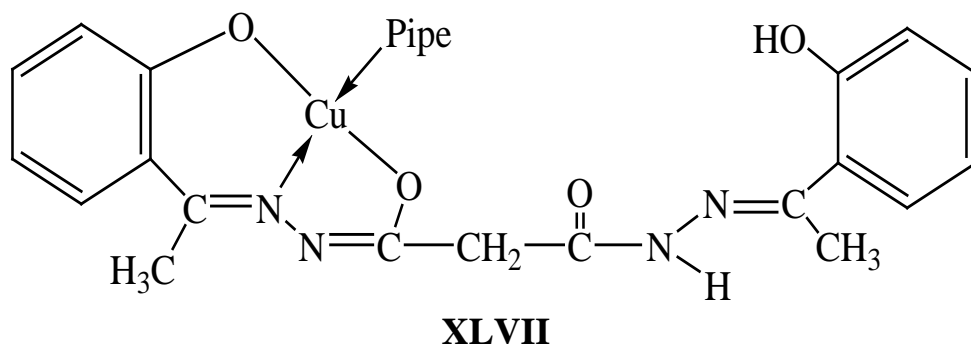
R = CH₃; n = 0, A=Py (NiCuL¹⁰⁷·2Py); Pipe (NiCuL¹⁰⁷·2Pipe); n=2, A=Pipe (NiCuL¹⁰⁹·2Pipe).

Полная идентичность спектров ИК и значения магнитной восприимчивости убеждает авторов о изоструктурности гомобиядерных и гетеробиядерных комплексных соединений (рис. 69). В качестве примера приводится анализ ЭПР спектра одного смешанного комплекса никеля и меди [28]. Такая зависимость в расстояниях между соседними компонентами проявлялась в спектре гетеробиядерного комплекса Cu-Ni с октаметиленовым мостиком (соединение NiCuL¹⁰⁴·2Py) строения (XLVI) (рис. 68 б) [28,36]. Кроме того, на высокополевой компоненте СТС от атома меди разрешается ДСТС из трех линий от одного атома азота гидразонового лиганда.

Спектры ЭПР гетеробиядерных комплексов Ni(II) и Cu(II) (XLVI) состоят из четырех линий сверхтоновой структуры с константой $a_{Cu}=0,0092 \text{ см}^{-1}$ при $n=0$, $a_{Cu}=0,0088 \text{ см}^{-1}$ при $n=1$ (рис. 70) [241,243,257]. В спектре ЭПР соединения с $n=1$ на четвертой компоненте СТС разрешается также ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота, где делокализуется неспаренный электрон меди(II) на атомах азота лиганда и пиперидина. Число линий ДСТС равно пяти (рис. 70 а), вместо ожидаемых девяти линий. Наличие диамагнитной никелевой половины не влияет на вид и параметры спектров ЭПР.

Смешиванием спиртовых растворов ацетата меди(II), лиганда H_4L^{108} и пиперидина при молярном соотношении 1:1:1 был получен мооядерный комплекс состава $Cu(H_2L^{108}) \cdot Pipe$ [28]. Спектр ЭПР этого комплекса в растворе хлороформа (рис. 70 б) также состоит из 4 линий СТС и имеет разрешенную ДСТС в четвертой компоненте СТС ($g=2,093$, $a_{Cu}=0,0095 \text{ см}^{-1}$), однако в этом случае из-за ещё большего перекрывания линий четвертая компонента СТС расщепляется только на четыре линии с $a_N=12,8 \text{ э}$.

ИК спектр этого комплекса отличается от ИКС выше рассмотренных комплексов строения XLV и XLVI. Присутствие полос поглощения в области 1675 , 3200 и 3400 см^{-1} , характеризующиеся валентные колебания $\nu_{(C=O)}$, $\nu_{(N-H)}$ и $\nu_{(O-H)}$, свидетельствует о наличии свободной половины молекулы лиганда, поэтому комплексу было приписано строение XLVII:



При добавлении пиридина к раствору гетеробиядерных (XLVI) и мооядерных комплексов (XLVII) в спектрах ЭПР наблюдается сильное смещение ЭПР сигналов в область слабого поля с увеличением g -фактора и уменьше-

нием константы СТС ($g = 2,109$, $a_{\text{Cu}}=0,0077 \text{ см}^{-1}$, $a_{\text{N}}=13,5 \text{ э}$). Хотя добавление пиридина и не должны отражаться на числа линий СТС, их взаимная интенсивность и величина расщепления сильно изменяется. На четвертой компоненте спектра разрешается ДСТС в виде триплета от одного атома азота (рис. 70 в). Эти результаты свидетельствуют о том, что гетеробиядерные комплексы Ni(II) и Cu(II) (XLVI), так и мооядерные (XLVII) комплексы Cu(II), в растворах полярных растворителей образуют продукты присоединения состава 1:1 с квадратно-пирамидальным строением, в которых пятое координационное место занимает молекула растворителя [43,241,243, 267,268].

Таким образом, исследованные гомобиядерные соединения Cu(II) типа (XLV) характеризуются наличием антиферромагнитного обменного взаимодействия, которое осуществляется по σ -связям полиметиленового мостика. Установлено, что обменное взаимодействие ослабевает по мере увеличения числа мостиковых звеньев и при наличии системы связей. Многократные эксперименты по получению магниторазбавленных поликристаллических образцов комплексов меди(II) с их диамагнитными никелевыми аналогами, независимо от их молярных соотношений, привело к обычной реакции обмена между гомобиядерными соединениями и образованию гетеробиядерных комплексов никеля(II) и меди(II). Эти исследования также указывают, на аддуктообразование как гетеробиядерных комплексов Ni(II) и Cu(II) (XLVI), так и мооядерный (XLVII) комплекс меди(II) при добавлении полярных растворителей, в частности пиридина образуют продукты присоединения состава 1:1 с квадратно-пирамидальным строением, в которых пятое координационное место занимает молекула донорного основания [43,241,243,267,268].

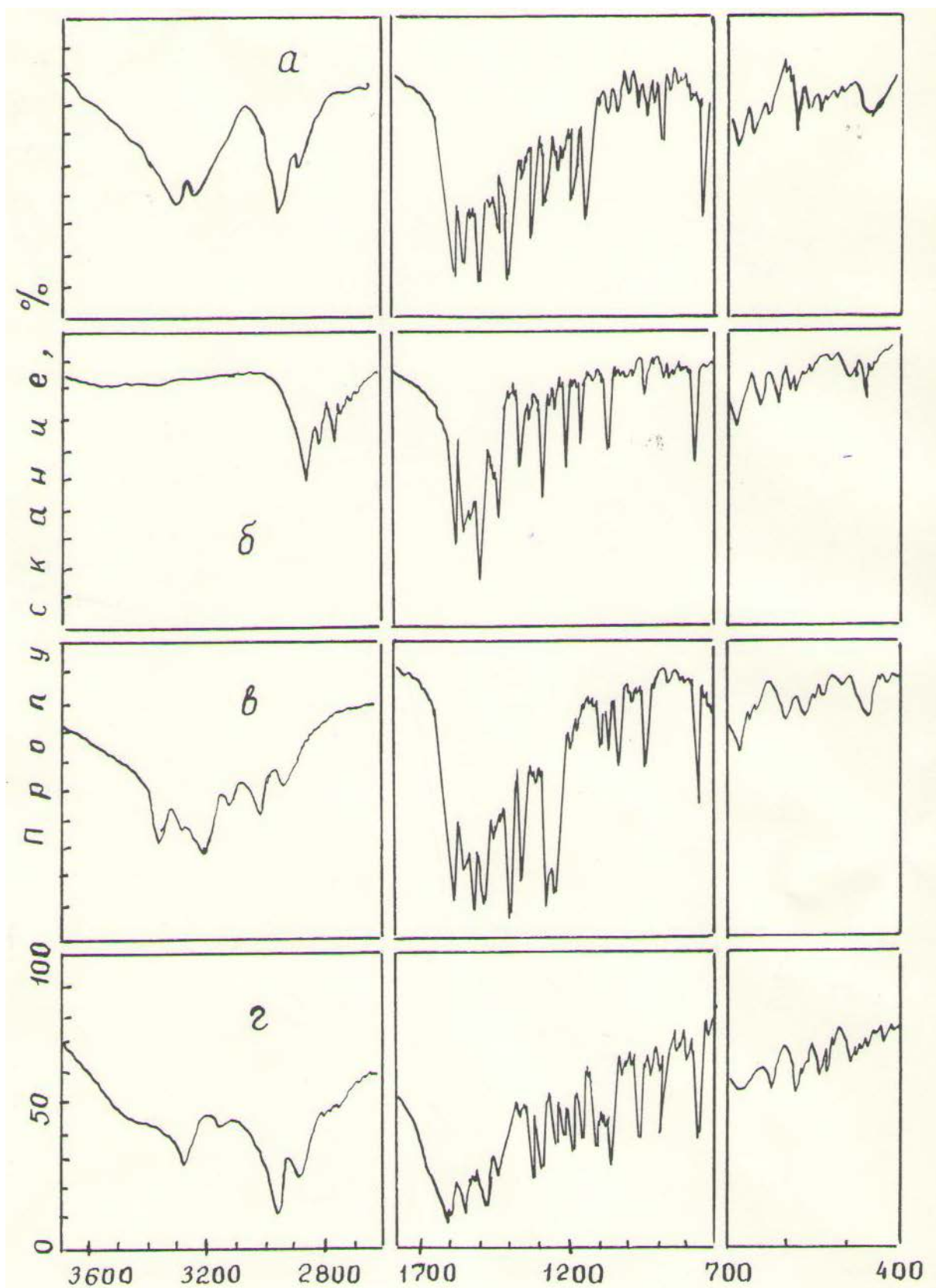


Рис. 69. ИК спектры гетеробиядерных комплексов никеля(II) и меди(II):
 $\text{NiCuL}^{99} \cdot 2\text{NH}_3$ –(а), $\text{NiCuL}^{100} \cdot 2\text{Py}$ (б), $\text{NiCuL}^{107} \cdot 2\text{NH}_3$ (в),
 $\text{NiCuL}^{108} \cdot 2\text{Pipe}$ –(г).

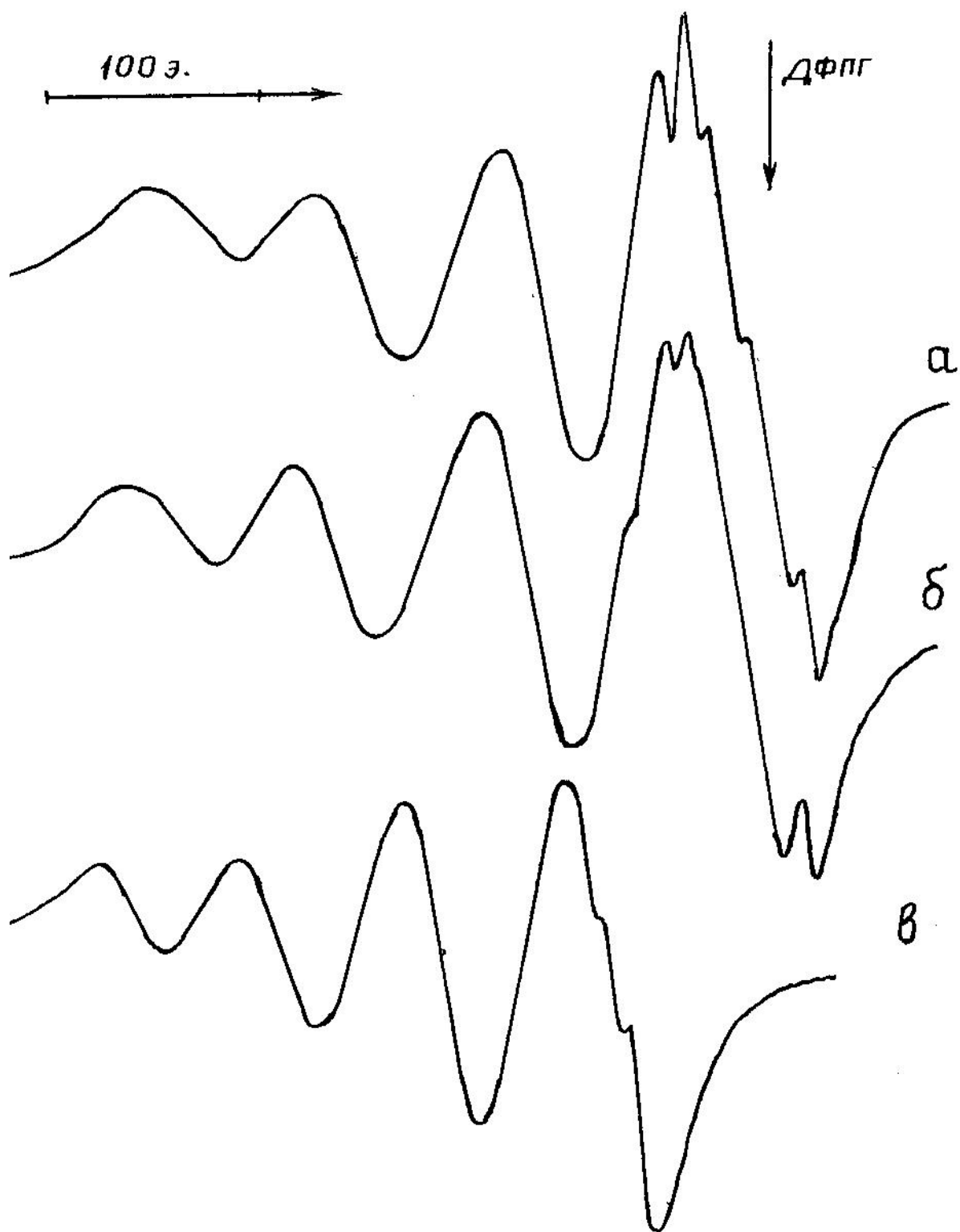


Рис. 70. Спектры ЭПР гетеробиядерного комплекса $\text{NiCuL}^{99} \cdot 2\text{Pipr}$ – (а);
 моноядерного $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{108}) \cdot \text{Pipr}$ – (б) в растворе хлороформе и в
 пиридине – (в) при 293 К.

5.4.5. Результаты рентгеноструктурных исследований

Однозначное доказательство биядерной структуры комплексов Ni(II) и Cu(II) с лигандами на основе продукта конденсации о-оксиацетофенона с дигидразидом щавелевой кислоты составов $\text{Ni}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pipe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получено авторами при использовании метода PCA [28,36,156].

Кристаллы $\text{Ni}_2\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$ являются моноклинными с параметрами: $a = 17,362(9)$, $b = 5,162(3)$, $c = 16,927(7)$ Å, $\beta = 113,97(4)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $\text{P}2_1/c$.

Кристаллы $\text{Cu}_2\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6$ – триклинные с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,671(5)$, $b = 5,036(3)$, $c = 15,435(9)$ Å, $\alpha = 81,06(4)$, $\beta = 85,21(4)$, $\gamma = 79,49(4)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $\text{P} \bar{1}$.

На рис. 71 и 72 приведены схемы строения половина симметричных фрагментов молекул. Биядерные молекулы обоих комплексных соединений ($\text{Ni}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pipe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) обладают кристаллографической осью симметрии C_2 . Последняя проходит через середину связей C(14)–C(14) и C(8)–C(8) перпендикулярно к плоскости молекул то есть димеры имеют транс-строение. В обоих комплексах четырежды депротонированные остатки лигандов выполняют одинаковую бис-тридентатно-хелатно-мостиковую функцию – с каждым атомом металла связаны феноксидный атом кислорода, азометиновый атом азота и кислорода α -оксиазинной таутомерной формы лиганда, возникающей в результате переноса протона от атома азота к амидному кислорода. Четвертое координационное место атомов никеля в полиэдре структуры $\text{Ni}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$ (рис. 71) занято молекулой пиридина. Каждый атом никеля в биядерной молекуле имеет практически плоско-квадратное строение. В целом, строение $\text{Ni}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$ очень близко к строению биядерного комплекса Ni(II), полученного на основе продукта конденсации бензоилацетона с дигидразидом малоновой кислоты [270]. Сопоставление идентичных межатомных расстояний в этих комплексах показало, что они

Таблица 58.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса никеля(II)
 $\text{Ni}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$ на основе продукта конденсации 2-оксиацетофенона с
 дигидразидом щавелевой кислоты и пиридина.

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ni – O(1)	1.849(1)	Ni – O(2)	1.882(1)
Ni – N(2)	1.939(2)	Ni – N(3)	1.943(2)
N(1) – N(2)	1.409(6)	O(2) – C(8)	1.296(7)
O(1) – C(7)	1,291(7)	N(1) – C(1)	1,306(8)
N(2) – C(8)	1.284(8)	N(3) – C(9)	1.346(8)
N(3) – C(13)	1,359(7)	C(1) – C(2)	1.464(8)
C(1) – C(14)	1.516(9)	C(2) – C(3)	1,410(9)
C(2) – C(7)	1.434(8)	C(3) – C(4)	1.363(9)
C(4) – C(5)	1.405(11)	C(5) – C(6)	1.356(11)
C(6) – C(7)	1.419(8)	C(9) – C(10)	1.366(10)
C(10) – C(11)	1.363(10)	C(11) – C(12)	1.383(10)
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
O(1)NiO(2)	173,8(1)	N(1)NiN(2)	174,9(1)
O(1)NiN(1)	92,2(2)	O(2)NiN(1)	92,3(2)
N(3)NiO(1)	92,7(1)	O(2)NiN(3)	92,9(2)
NiO(1)C(7)	129,1(4)	NiO(2)C(8)	110,6(5)
NiN(1)N(2)	112,0(4)	NiN(1)C(1)	130,2(5)
NiN(3)C(9)	122,2(5)	N(1)N(2)C(8)	109,5(5)
N(2)N(1)C(1)	117,7(5)	C(2)C(1)C(14)	120,5(5)
C(1)C(2)C(3)	119,3(5)	C(1)C(2)C(7)	122,7(5)
C(3)C(2)C(7)	117,9(5)	C(2)C(3)C(4)	123,6(7)
C(3)C(4)C(5)	118,2(7)	C(4)C(5)C(6)	120,4(6)
C(5)C(6)C(7)	122,9(7)	C(6)C(7)O(1)	117,7(6)
C(6)C(7)C(2)	116,9(6)	O(1)C(7)C(2)	125,3(5)
O(2)C(8)N(2)	125,1(5)	N(1)C(1)C(2)	120,0(6)

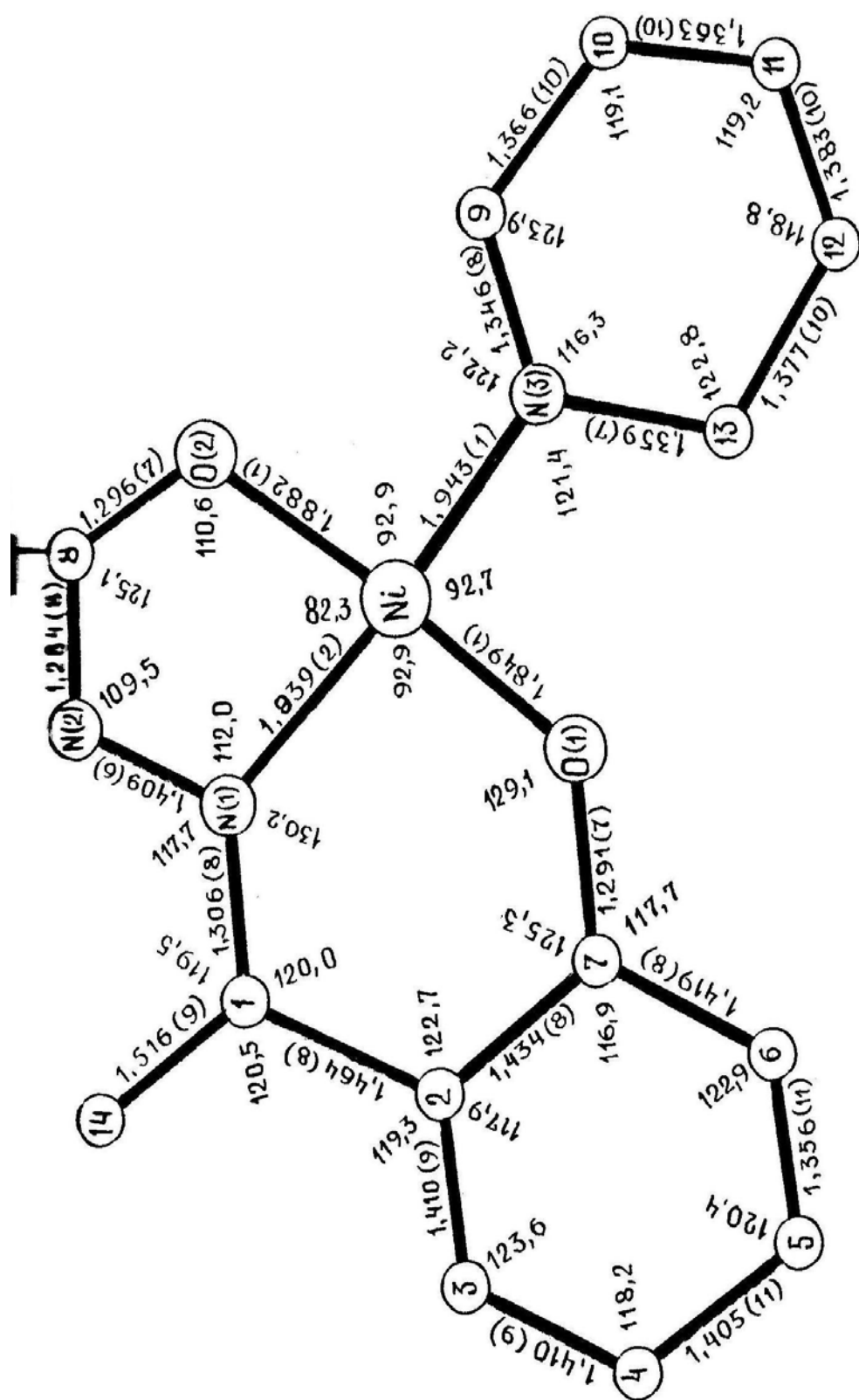


Рис. 71. Структура симметричной половины молекулы комплекса $\text{Ni}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$ на основе продукта конденсации 2-оксиацетофенона с дигидразидом

очень близки между собой, только расстояние Ni–N(1) 1,939(2) Å в $\text{Ni}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Py}$ почти на 0,1 Å больше, чем аналогичное расстояние в молекуле комплекса описанного в [270]. Валентные углы O(1)NiO(2) и N(1)NiN(3) в молекуле $\text{Ni}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Py}$ равны 173,8° и 174,9°, соответственно (табл. 58). Пространственный угол между пиридиновым узлом и плоскостью координационного полиэдра NiO(1)O(2)–N(1)N(3) в кристалле $\text{Ni}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Py}$ равен 6,12°. Это значительно меньше аналогичного угла (19°), найденного для никелевого комплекса в [270].

В обоих комплексах пяти- и шестичленные металлоциклы практически плоские (табл. 59 и 61). Двугранный угол между этими циклами в $\text{Ni}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Py}$ несколько больше (3,53°), чем в $\text{Cu}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Pipr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,50°). Практически в одной плоскости лежат шестичленный металлоцикл и также фенильное кольцо. Двугранные углы между ними для $\text{Ni}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Py}$ составляет 3,45°, а для $\text{Cu}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Pipr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ немного меньше – 3,04°.

Таблица 59.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре $\text{Ni}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Py}$

Атом и его отклонение, Å						
Ni	O(2)	N(1)	N(2)	C(8)	N(3)*	O(1)*
0,04	-0,04	-0,04	0,03	0,02	0,17	0,01
Ni	O(1)	N(1)	C(1)	C(2)	C(7)	N(3)*
-0,01	-0,02	0,03	-0,02	-0,01	0,03	0,00
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	Ni
0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,01	-0,07
N(3)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	Ni
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,06
O(1)	O(2)	N(1)	N(3)	Ni		
-0,03	-0,04	0,04	0,03	0,01		
* – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.						

Анализ длин связей в лигандных остатках обоих комплексов показывает, что C(1)–N(1), C(8)–N(2) в $\text{Ni}_2\text{L}^{107}\cdot 2\text{Py}$ и C(12)–N(2) C(14)–N(3) в

Таблица 60.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса меди(II)
 $\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pir} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основе продукта конденсации 2-оксиацетофенона
с дигидразидом щавелевой кислоты, пиперидина и воды.

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Cu – O(1)	1.964(5)	Cu – O(2)	1.894(5)
Cu – O(3)	2.423(5)	Cu – N(1)	2.038(6)
Cu – N(2)	1.945(6)	N(2) – N(3)	1.405(8)
N(1) – C(1)	1.473(9)	N(1) – C(5)	1.472(9)
N(2) – C(12)	1.304(9)	N(3) – C(14)	1.301(9)
O(1) – C(14)	1.295(8)	O(2) – C(6)	1.307(8)
C(1) – C(2)	1.500(9)	C(2) – C(3)	1.504(9)
C(3) – C(4)	1.45(1)	C(4) – C(5)	1.51(1)
C(6) – C(7)	1.41(1)	C(7) – C(8)	1.37(1)
C(8) – C(9)	1.37(1)	C(9) – C(10)	1.37(1)
C(10) – C(11)	1.40(1)	C(11) – C(12)	1.46(1)
C(11) – C(6)	1.43(1)	C(12) – C(13)	1.48(1)
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
O(1)CuO(2)	174,6(2)	N(1)CuN(2)	164,8(2)
O(3)CuO(1)	87,7(2)	O(3)CuO(2)	93,1(2)
O(3)CuN(1)	92,9(2)	O(3)CuN(2)	99,5(2)
O(1)CuN(1)	90,5(2)	O(1)CuN(2)	81,3(2)
O(2)CuN(1)	94,8(2)	O(2)CuN(2)	93,3(2)
CuO(1)C(14)	109,7(4)	CuO(2)C(6)	126,9(9)
CuN(1)C(1)	116,0(5)	CuN(1)C(5)	115,9(5)
C(1)N(1)C(5)	108,3(6)	CuN(2)C(12)	128,9(4)
N(3)N(2)C(12)	117,5(5)	N(1)C(1)C(2)	113,4(6)
C(3)C(4)C(5)	112,7(6)	C(4)C(5)N(1)	113,5(5)
O(2)C(6)C(7)	117,7(7)	O(2)C(6)C(11)	125,5(6)
C(7)C(6)C(11)	116,9(6)	C(6)C(7)C(8)	123,3(8)

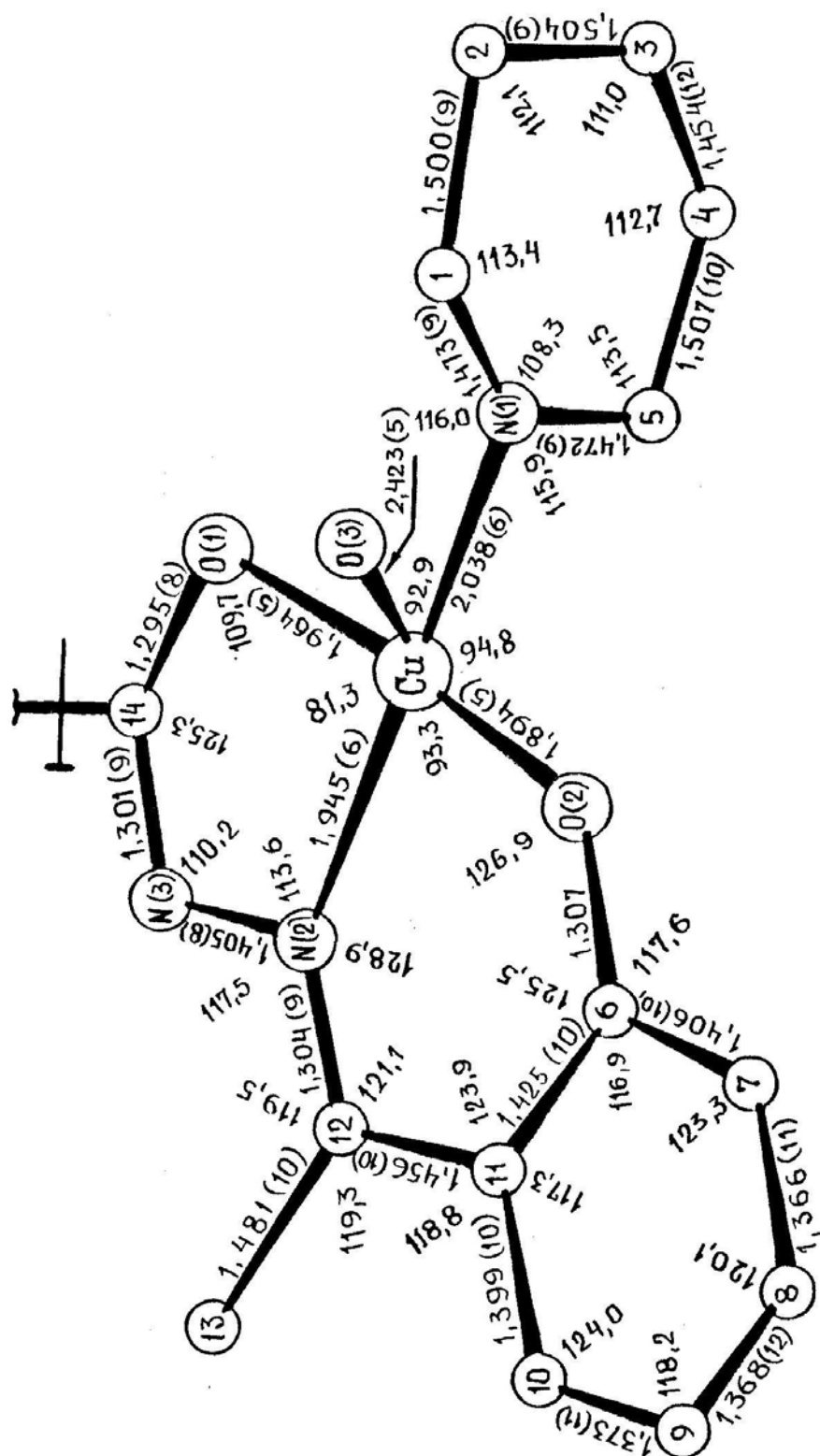


Рис. 72. Кристаллическая структура симметричной половины молекулы комплекса меди $\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pipr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основе продукта конденсации 2-оксиацетофенона с дигидразидом щавелевой кислоты, пиперидина и воды.

Таблица 61.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре $\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pipe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом и его отклонение, Å						
O(1)	O(2)	N(1)	N(2)	Cu*	O(3)*	
-0,11	-0,10	0,10	0,12	-0,12	-2,53	
Cu	O(1)	N(2)	N(3)	C(14)	N(1)	O(2)*
0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,46	0,00
Cu	O(2)	N(2)	C(6)	C(11)	C(12)	N(1)*
0,00	-0,02	0,00	0,02	-0,01	0,05	0,46
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	O(2)
-0,03	0,02	0,01	-0,02	0,01	0,01	-0,12
N(1)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	Cu*
0,23	-0,23	0,21	-0,21	0,21	-0,23	-0,10
* – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.						

$\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pipe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ преимущественно двойные (табл. 58). В молекулах каждого из комплексов расстояние металл-феноксидный атом кислорода [Ni–O(1), Cu–O(1)] несколько короче расстояния металл– α -оксиазинный атом кислорода [Ni–O(2), Cu–O(1)] (табл. 58 и 60, рис. 71 и 72).

Интересно, что в отличие от комплекса $\text{Ni}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Py}$ (табл. 59) координационный полиэдр основания пирамиды в кристалле $\text{Cu}_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pipe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не является плоским (табл. 61), атомы Cu, O(1), O(2) несколько (0,11 Å) выдвинуты к вершине пирамиды, то есть к атому O(3), а атомы N(1) и N(2) почти на столько же удалены. Молекула пиперидина имеет кресловидную конфигурацию, двугранные углы между “средней плоскостью” пиперидина и плоскостями пяти- и шестичленных металлоциклов составляет 34 и 33,5°, соответственно.

Спустя некоторое время перекристаллизацией из этанола были выращены, пригодные для PCA, монокристаллы гомобиядерного комплекса $\text{Ni}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{NH}_3$ (XLVI) на основе продукта конденсации салицилового

альдегида с дигидразидом янтарной кислоты и аммиака. Это было сделано для однозначного доказательства биядерной структуры комплекса следующего состава $[\text{Ni}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{NH}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [271,272].

Кристаллы $\text{Ni}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_8$ являются триклинными с параметрами элементарной ячейки: $a = 7,528(2)$, $b = 8,914(2)$, $c = 9,792(2)$ Å, $\alpha = 64,40(3)$, $\beta = 72,50(3)$, $\gamma = 70,33(3)^\circ$, $V = 549,33$ Å³, $Z = 1$, пр.гр. P-1. Окончательное значение фактора расхожимости были равны $R=R_w=0,062$.

Половина четырежды депротонированного лиганд-аниона H_4L^{101} (фрагмент $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{CH}=\text{NNC}(\text{O})\text{CH}_2-$) координирована тридентатно: двумя атомами кислорода, находящихся друг относительно друга в транс-положении и атомом азота гидразонной части. Четвертое координационное место вокруг иона никеля занимает молекула аммиака, в результате чего образуется плоско-квадратная транс- N_2O_2 координационная сфера. Длины связей Ni–O(1) 1,845(4), Ni–O(2) 1,856(4), Ni–N(1) 1,829(6) Ni–N(3) 1,935(6) Å близки к аналогичным расстояниям в ранее изученных плоско-квадратных комплексах никеля [269,270].

Молекула комплекса имеет практически плоское строение (рис. 73, табл. 63). Плоские сочлененные пяти- и шестичленные металлоциклы образуют между собой двугранный угол, равный $1,1^\circ$. Отклонение атомов от “средних” плоскостей для пятичленного металлхелата не превышает 0,01 Å, а в шестичленном цикле максимальное значение такого отклонения равняется 0,028 Å. Такое плоскостное построение двух металлхелатов приводит к тому, что двугранный угол между шестичленным металлоциклом и сочлененным фенильным кольцом равен $1,2^\circ$. Это приводит к образованию единой сочлененной псевдоароматической системы. Как и следовало ожидать, внутрixelатный угол N(1)NiO(1) в шестичленном металлоцикле равен $95,8^\circ$.

Таблица 62.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса $\text{Ni}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{NH}_3$

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ni – O(1)	1.845(4)	Ni – O(2)	1.856(4)
Ni – N(1)	1.829(6)	Ni – N(3)	1.935(6)
N(1) – N(2)	1.412(6)	O(2) – C(8)	1.297(7)
O(1) – C(1)	1,331(9)	N(1) – C(7)	1,29(1)
N(2) – C(8)	1.30(1)	C(1) – C(2)	1.406(8)
C(2) – C(3)	1.38(1)	C(3) – C(4)	1,39(1)
C(4) – C(5)	1.375(9)	C(5) – C(6)	1.42(1)
C(1) – C(6)	1.408(9)	C(6) – C(7)	1.431(8)
C(8) – C(9)	1.510(8)	C(9) – C(9A)	1.51(1)
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
O(1)NiO(2)	178,8(2)	N(1)NiN(3)	176,3(2)
O(1)NiN(3)	87,9(2)	O(2)NiN(3)	92,7(2)
N(3)NiO(1)	92,7(1)	O(2)NiN(1)	83,6(2)
NiO(1)C(1)	126,0(4)	NiO(2)C(8)	110,8(4)
NiN(1)N(2)	114,9(4)	NiN(1)C(7)	128.1(4)
N(2)N(1)C(7)	117,0(5)	N(1)N(2)C(8)	107,9(5)
O(1)C(1)C(2)	117,6(6)	O(1)C(1)C(6)	123,7(5)
C(2)C(1)C(6)	118,6(7)	C(1)C(2)C(3)	120,6(6)
C(3)C(2)C(7)	117,9(5)	C(2)C(3)C(4)	121,3(6)
C(3)C(4)C(5)	119,0(7)	C(4)C(5)C(6)	121,3(7)
C(5)C(6)C(7)	117,7(6)	C(5)C(6)C(1)	119,1(5)
N(2)C(8)C(9)	119,5(5)	N(2)C(8)O(2)	122,9(5)
O(2)C(8)C(9)	117,6(6)	C(8)C(9)C(9A)	115,3(7)

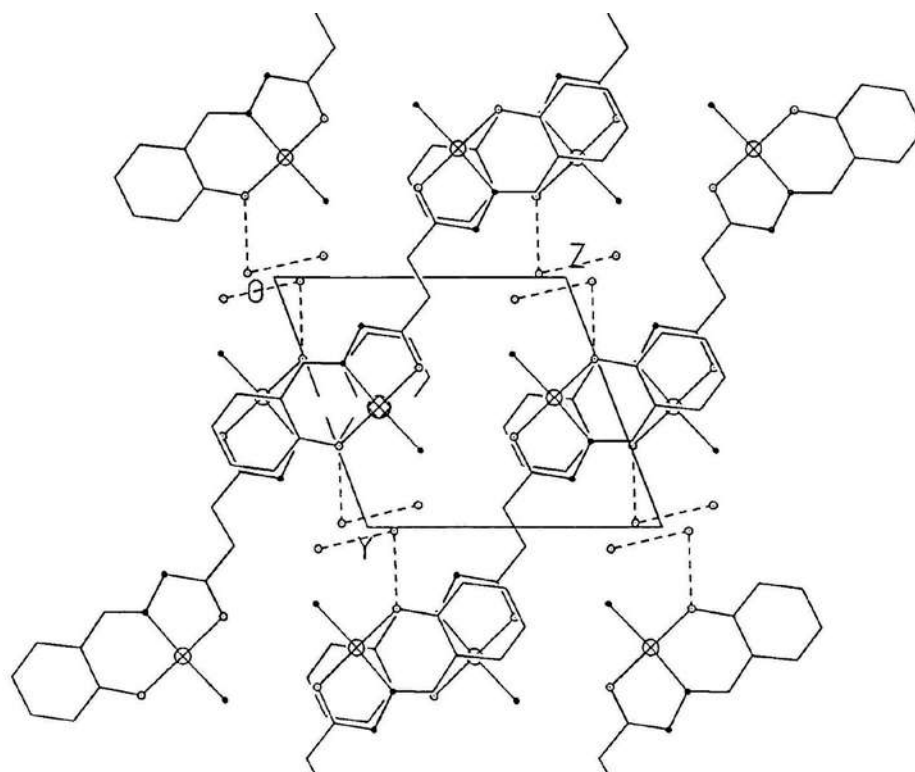


Рис. 74. Проекция кристаллической структуры комплекса $[\text{Ni}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{NH}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на плоскость (yz).

Таблица 63.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре
комплексного соединения $[\text{Ni}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{NH}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Атом и его отклонение, Å						
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*
0,011	-0,006	-0,004	0,009	-0,004	-0,006	-0,007
Ni	O(2)	N(1)	C(1)	C(6)	C(7)	O(2)*
-0,024	0,028	0,009	-0,010	-0,016	0,012	-0,025
Ni	N(1)	N(2)	C(8)	O(2)	C(9)*	O(1)*
-0,003	0,001	-0,006	-0,010	-0,008	0,029	0,063
Ni	N(1)	N(3)	O(1)	O(2)	C(1)*	C(8)*
-0,007	-0,015	-0,014	0,018	-0,014	-0,058	0,038

Примечание: * – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.

Таблица 64.

Характеристика водородных связей в структуре $[\text{Ni}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{NH}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A–H...B	Р а с с т о я н и е, Å			Угол АНВ, град.
	A – H	A...B	H...B	
$\text{O}_{(\text{w}1)}\text{--H}(\text{1}_{\text{w}1})\cdots\text{O}(1)$	0,83	2,82	2,01	165
$\text{O}_{(\text{w}2)}\text{--H}(\text{2}_{\text{w}2})\cdots\text{O}_{(\text{w}1)}$	1,03	2,83	1,95	141
$\text{N}(3)\text{--H}(\text{1}_{\text{N}3})\cdots\text{O}_{(\text{w}2)}$	0,83	3,07	2,25	168
$\text{N}(3)\text{--H}(\text{2}_{\text{N}3})\cdots\text{O}_{(\text{w}1)}$	1,10	3,00	2,00	175
$\text{N}(3)\text{--H}(\text{3}_{\text{N}3})\cdots\text{O}(2)$	1,06	3,27	2,25	160
$\text{O}_{(\text{w}2)}\text{--H}(\text{2}_{\text{w}2})\cdots\text{N}(2)$	1,01	3,01	2,00	171

Это значительно больше, чем угол $\text{N}(1)\text{NiO}(2)$ в пятичленном металлоцикле ($83,6^\circ$) (табл. 82). Анализ расстояний в фрагменте лиганда показывает, что связи $\text{C}(7)\text{--N}(1)$ $1,29(1)$ Å и $\text{C}(8)\text{--N}(2)$ $1,30(1)$ Å преимущественно двойные (табл. 62).

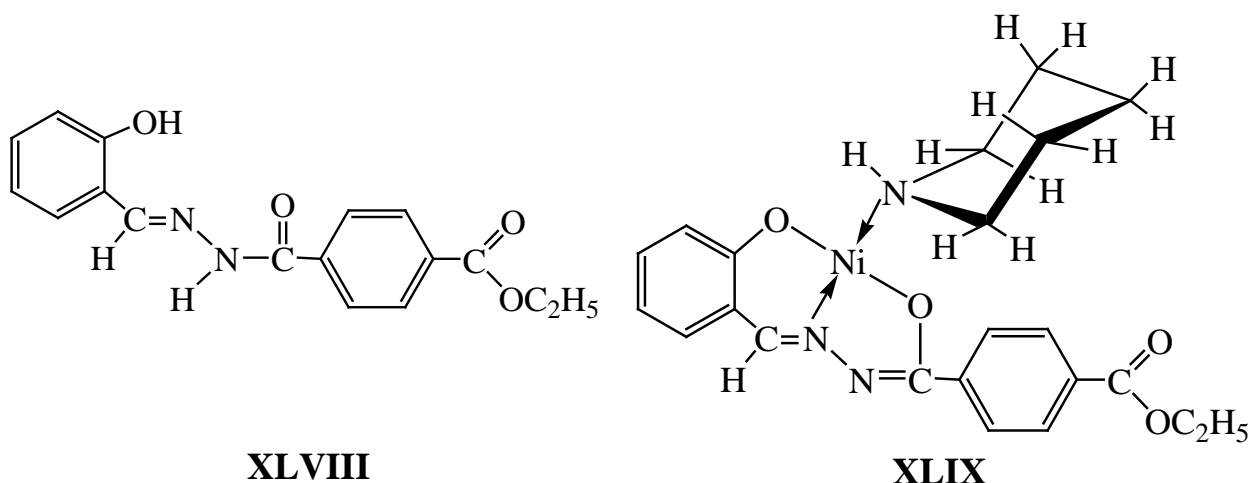
Структурные единицы в кристалле $[\text{Ni}_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{NH}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ объединены разветвленной системой водородных связей типа $\text{O--H}\cdots\text{O}$ и $\text{N--H}\cdots\text{O}$ (рис. 73, табл. 64). Один атом водорода аммиака образует ВМВС $\text{N}(3)\text{--H}(\text{3}_{\text{N}(3)}) \cdots \text{O}(2)$, а два других атома Н принимают участие в образовании ММВС $\text{N}(3)\text{--H}(\text{1}_{\text{N}(3)})\cdots\text{O}_{(\text{w}2)}$ и $\text{N}(3)\text{--H}(\text{2}_{\text{N}(3)})\cdots\text{O}_{(\text{w}1)}$. ММВС, образованные мостиковыми молекулами кристаллизационной воды, выступающими одновременно в качестве доноров и акцепторов протонов, связывают комплексные молекулы в цепочку по направлению оси у (рис. 74). Молекулы комплекса связанные между собой центром инверсии в диагональной плоскости (011), образуют параллельные слои.

В целях однозначного доказательства сделанных выводов о строении синтезированных новых лигандов и полученных комплексов моно-, гомо- и гетеробиядерной природе авторами была сделана попытка получения

тридентатного лиганда (H_2L^{110}) на основе взаимодействия салицилового альдегида с моногидразидом терефталевой кислоты. Так как гидразиды кислот получаются из сложных эфиров соответствующих кислот. Взаимодействием диэтилового эфира терефталевой кислоты с гидразин-гидратом в эквимольном соотношении 1:1 был получен монозамещенный гидразид терефталевой кислоты со сложноэфирным фрагментом в другом конце молекулы [35-37,49,55,89,148].

Взаимодействием лиганда H_2L^{110} с ацетатом никеля(II) в присутствии пиперидина в соотношении 1:1:1 также выращены монокристаллы комплекса $NiL^{110} \cdot Pipe$. Согласно полученным результатам лиганд и моноядерный комплекс никеля(II) имеют следующие строения (XLVIII и XLIX) [273].

Кристаллы $NiC_{22}H_{25}N_3O_4$ комплекса являются триклинными с параметрами ячейки: $a=8,600(2)$, $b=9,660(3)$, $c=13,796(4)$ Å, $\alpha=75,28(2)$, $\beta=85,97(2)$, $\gamma=74,92(2)^\circ$, $V=1070,3(0,7)$ Å³, $Z=2$, пр.гр. P-1. Окончательное значение фактора расхожимости были равны $R=0,085$, $R_w=0,091$.



Координационный полиэдр молекула комплекса имеет плоское строение с образованием пяти- и шестичленного металлоциклов (рис 74, 75). Дважды депротонированный остаток лиганда координирован тридентатно, двумя атомами кислорода и атомом азота азометинового фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате транс- N_2,O_2 -координационной сферы

атома никеля занимает атом азота молекулы пиперидина. Длины связей Ni–O(1) 1,821(8) Å, Ni–O(2) Å 1,833(7) (табл. 65) близки к аналогичным расстояниям в ранее изученных плоско-квадратных комплексах никеля(II) с координационной сферой -N₂O₂-транс [91]. Из табл. 65 видно, что длина связи Ni–O(2) больше чем Ni–O(1). Это обусловлено, по-видимому, тем, что Ni–O(2) относится к пятичленному металлоциклу, а Ni–O(1) – к шестичленному. Расстояние Ni–N(1) Å 1,847(8) короче, чем Ni–N(3) 1,976(8) Å, что вполне совпадают со значениями длин связей Ni–N ((1,848(8)-1,852(6) Å, азометин), Ni–N (1,962(3) Å, пиперидин) в аналогичных комплексах [122]. По-видимому, уменьшение длины связи Ni–N(1) по сравнению Ni–N(3) обусловлено различной звенностью пяти- и шестичленных металлхелатов [40].

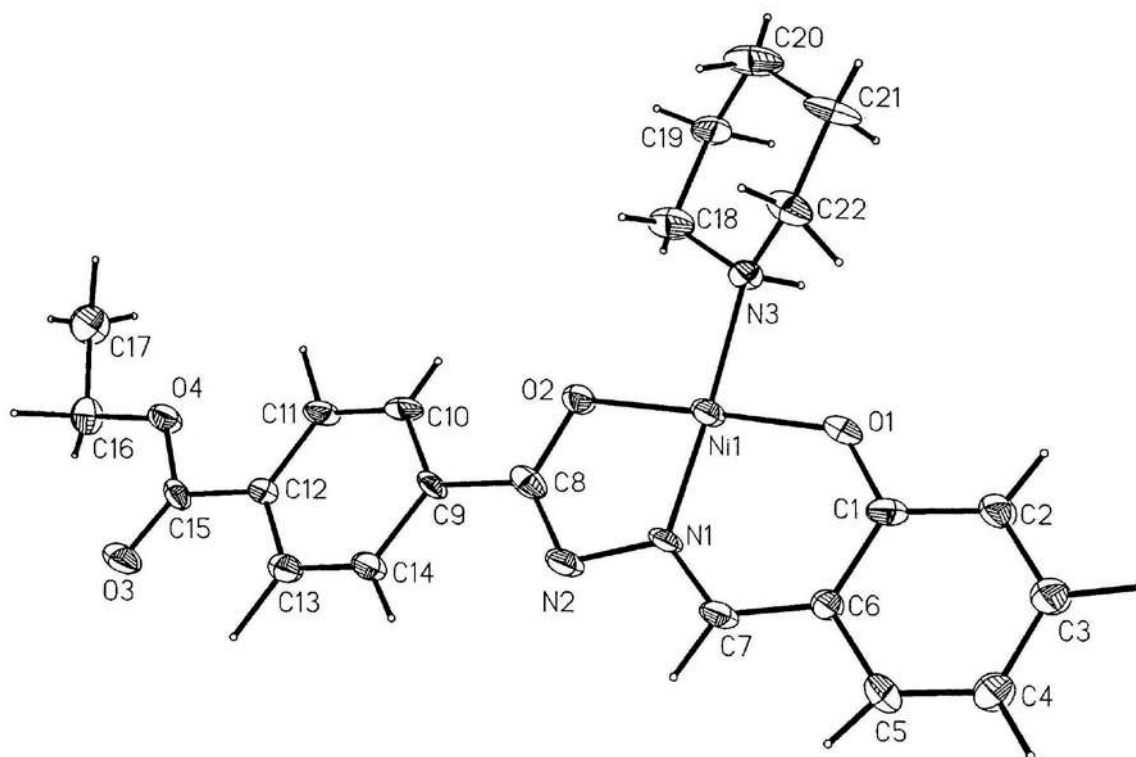


Рис. 74. Кристаллическая структура комплекса NiL¹¹⁰·Pipe.

Анализ длин связей в лигандном остатке комплекса (XLIX) показывает, что связи C(7)–N(1), C(8)–N(2) и C(15)–O(3) 1,29(2), 1,31(2), 1,22(1) Å соответственно, являются преимущественно двойными, а связи C(1)–O(1), C(8)–

O(1), N(1)–N(2), C(15)–O(4) и O(4)–C(16) 1,33(2), 1,32(1), 1,40(1) и 1,39(2) Å, соответственно – одинарные (табл. 65).

Как и ожидалось, в комплексе внутривеликательные углы вокруг никеля в шестичленном металлоцикле N(1)NiO(1) значительно больше ($95,2(4)^\circ$), чем в пятичленном металлоцикле N(1)NiO(2) ($83,9(4)^\circ$) (табл. 65). Центральный атом никеля незначительно ($-0,011$ Å) отклоняется от “средней” плоскости координированных атомов O(1)O(2)N(1)N(3) (табл. 66). Плоские сочлененные между собой пяти- и шестичленные металлоциклы образуют между собой двугранный угол, равный $3,2^\circ$. Величина двугранного угла сочлененного шестичленного металлоцикла с фениленовым кольцом салицилового альдегида составляет $3,5^\circ$. С пятичленным металлоциклом такой же угол несколько увеличен до $5,9^\circ$.

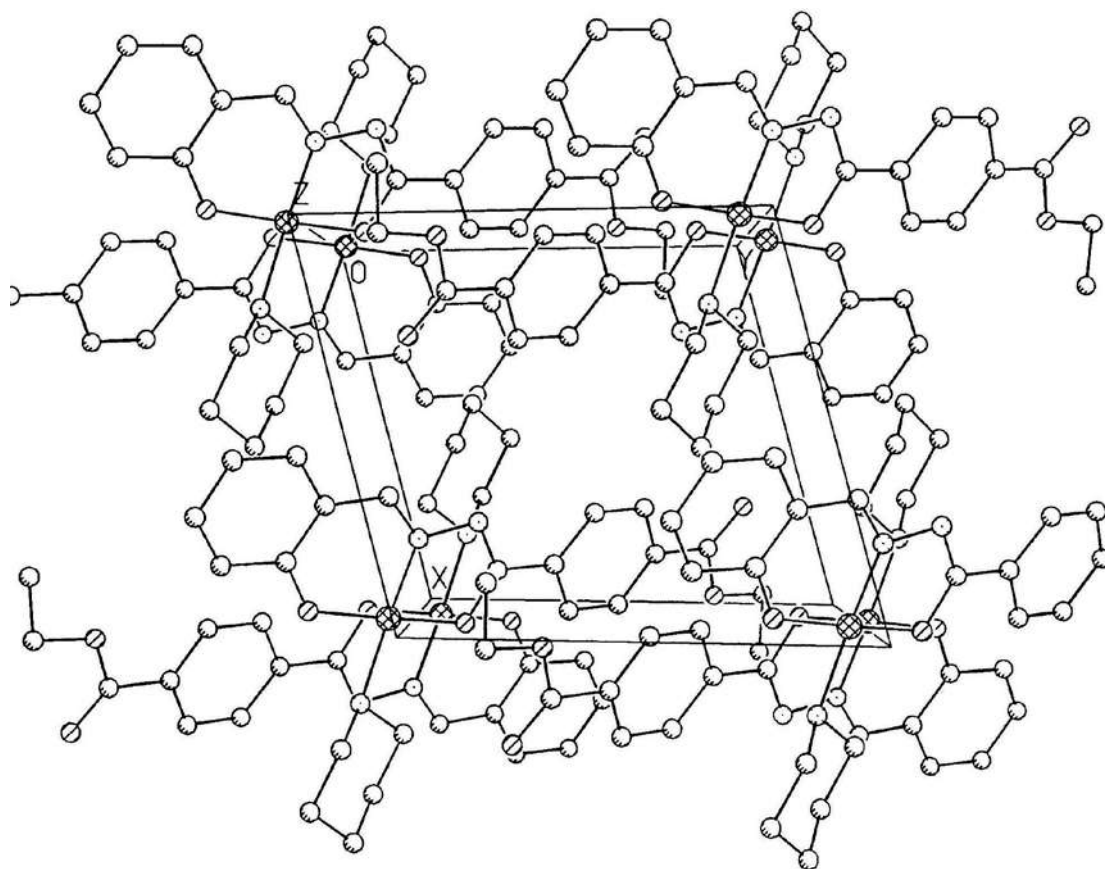


Рис. 75. Проекция кристаллической структуры комплекса $\text{NiL}^{110} \cdot \text{Pipr}$ на плоскость (xy).

Таблица 65.

Длины связей и величины валентных углов в структуре
комплексного соединения $\text{NiL}^{110}\cdot\text{Pipe}$

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Ni – O(1)	1.822(8)	Ni – O(2)	1.833(7)
Ni – N(1)	1.847(8)	Ni – N(3)	1.970(8)
N(1) – N(2)	1.40(1)	O(2) – C(8)	1.32(1)
O(3) – C(15)	1,21(1)	O(4) – C(15)	1,34(2)
O(4) – C(16)	1.40(2)	N(1) – C(7)	1.29(2)
N(2) – C(8)	1.31(2)	N(3) – C(18)	1,43(2)
N(3) – C(22)	1,48(2)	C(1) – C(6)	1.42(2)
C(1) – C(2)	1.40(2)	C(2) – C(3)	1.431(8)
C(3) – C(4)	1.38(2)	C(4) – C(5)	1.36(2)
C(5) – C(6)	1.41(1)	C(6) – C(7)	1.40(2)
C(8) – C(9)	1,48(2)	C(9) – C(10)	1,38(2)
C(9) – C(14)	1,40(1)	C(10) – C(11)	1,41(2)
C(11) – C(12)	1,39(1)	C(12) – C(13)	1,37(2)
C(12) – C(15)	1,49(2)	C(13) – C(14)	1,38(2)
C(16) – C(17)	1,52(2)	C(18) – C(19)	1,56(2)
C(19) – C(20)	1,51(2)	C(20) – C(21)	1,54(2)
C(21) – C(22)	1,54(2)		
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1	2	3	4
O(1)NiO(2)	177,2(4)	N(1)NiN(3)	177,6(4)
O(2)NiN(1)	83,9(4)	O(1)NiN(3)	87,1(4)
N(1)NiN(3)	92,7(1)	O(2)NiN(3)	93,8(3)
NiO(1)C(1)	127,3(7)	NiO(2)C(8)	110,5(7)
NiN(1)N(2)	114,9(4)	NiN(1)C(7)	128,1(4)
C(15)O(4)C(16)	116,1(9)	N(1)N(2)C(8)	107,9(5)
NiN(1)C(7)	127,5(7)	N(2)N(1)C(7)	117,7(8)
N(1)N(2)C(8)	107,5(8)	NiN(3)C(18)	115,2(7)
NiN(3)C(22)	113,3(7)	C(18)N(3)C(22)	110,7(10)
O(1)C(1)C(2)	118,2(10)	O(1)C(1)C(6)	122,5(10)
C(2)C(1)C(6)	119,3(11)	C(1)C(2)C(3)	120,8(11)
C(2)C(3)C(4)	121,0(12)	N(2)C(8)O(2)	122,9(5)

Продолжение таблицы 65

1	2	3	4
O(2)C(8)C(9)	117,6(6)	C(3)C(4)C(5)	119,2(12)
C(4)C(5)C(6)	121,3(7)	C(1)C(6)C(5)	117,0(10)
C(1)C(6)C(7)	123,5(11)	C(5)C(6)C(7)	119,5(10)
N(1)C(7)C(6)	123,8(10)	O(2)C(8)N(2)	123,2(10)
O(2)C(8)C(9)	115,9(10)	N(2)C(8)C(9)	120,8(9)
C(8)C(9)C(10)	120,4(9)	C(8)C(9)C(14)	121,2(10)
C(10)C(9)C(14)	118,4(10)	C(9)C(10)C(11)	121,9(9)
C(10)C(11)C(12)	117,4(10)	C(11)C(12)C(13)	121,4(10)
C(11)C(12)C(15)	119,0(10)	C(13)C(12)C(15)	119,6(9)
C(12)C(13)C(14)	120,2(10)	C(9)C(14)C(13)	120,3(10)
O(3)C(15)O(4)	121,8(10)	O(3)C(15)C(12)	125,0(11)
O(4)C(15)C(12)	113,2(9)	O(4)C(16)C(17)	104,7(10)
N(3)C(18)C(19)	112,2(10)	C(18)C(19)C(20)	109,1(12)
C(19)C(20)C(21)	110,1(12)	C(20)C(21)C(22)	112,2(12)
N(3)C(22)C(21)	110,1(12)		

Все это свидетельствует о том, что в молекуле комплекса XLIX пяти- и шестичленные металлоциклы практически копланарны, и образуют единую сопряженную систему связей. Фениленовое кольцо терефталевой кислоты, связанное с пятичленным металлоциклом угол поворота которого вокруг связи C(8)–C(9) равен $10,2^\circ$, участвует в сопряжение с полиеновой цепочкой псевдоароматической системы двух металлхелатов. Ещё одной особенностью молекулы комплекса $\text{NiL}^{110}\cdot\text{Pipe}$ (XLIX) является взаимная пространственная ориентация сложноэфирной группировки и фениленового кольца терефталевой кислоты, π -связи которых принимают участие в сопряжении. Величина двугранного угла средней плоскости O(3)O(4)C(15)C(12) относительно плос-

Таблица 66.

Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре комплекса $\text{NiL}^{110}\cdot\text{Pipe}$

Атом и его отклонение, Å							
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*	O(1)*
-0,022	0,020	-0,014	0,010	-0,013	0,018	0,054	-0,076
Ni	O(1)	O(2)	N(1)	N(3)	N(2)*	C(1)*	
-0,011	0,030	0,031	-0,025	-0,023	0,049	-0,030	
Ni	O(1)	C(1)	C(6)	N(3)	N(1)	O(2)*	N(2)*
-0,031	0,023	0,006	-0,027	0,006	0,024	0,000	0,102
Ni	N(1)	N(2)	C(8)	O(2)	O(1)*	N(3)*	C(9)*
0,016	-0,011	-0,002	0,020	-0,023	0,138	0,038	0,188
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)*	C(15)*
0,024	-0,026	0,016	0,005	0,003	-0,012	0,077	-0,030
O(3)	O(4)	C(12)	C(15)	C(11)*	C(13)*	C(16)*	
-0,006	-0,005	-0,004	0,015	0,024	-0,043	-0,058	
C(18)	C(19)	C(21)	C(22)	C(20)*	N(3)*	Ni*	
-0,002	0,002	-0,002	0,002	-0,654	0,675	0,955	
Примечание: * – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.							

кости ароматического ядра составляет $2,1^\circ$, что находится в удовлетворительном согласии со значениями торсионных углов C(11)C(12)C(15)O(3) – 180° и C(13)C(12)C(15)O(4) – $177,3^\circ$.

Значительное отклонение атомов C(20) ($-0,654 \text{ \AA}$) и N(3) ($0,675 \text{ \AA}$) от “усредненной” плоскости C(18)C(19)C(21)C(22) координированной молекулы пиперидина свидетельствует о его “кресловидной” конфигурации (табл. 66, рис. 74, 75).

Таким образом, в зависимости от свойств донорных центров лиганда могут быть синтезированы моно- или биядерные комплексы, а в случае лиганда H_2L^{110} , являющегося моноядерным хелатным лигандом, удалось синтезировать моноядерный никелевый комплекс за счет тридентатной половины лиганда.

5.4.6. Аддуктообразование гетеробиядерных комплексов меди(II) на основе производных салицилового альдегида

В настоящем разделе приведены результаты исследования методом ЭПР спектроскопии строения и свойства новых гетеробиядерных комплексных соединений никеля(II) и меди(II) на основе производных салицилового альдегида. ИК спектры комплексов (рис. 76) практически идентичны спектрам соответствующих комплексов никеля(II) (XLIV) и меди(II) (XLV), что не позволило авторам ответить однозначно на вопрос, не являются ли полученные комплексы смесью отдельно существующих гомобиядерных комплексов Ni(II) и Cu(II) [36,37,41,59,61,81]. Хотя результаты элементного анализа (табл. 20) указывают на одинаковое содержание в комплексах никеля(II) и меди(II), они также не позволяют однозначно приписать комплексам гетеробиядерное строение (XLVI). В то же время из анализа спектров ЭПР растворов комплексов меди(II) в хлороформе и толуоле (рис. 70) однозначно следует, что комплексы имеют именно гетеробиядерное строение (XLVI).

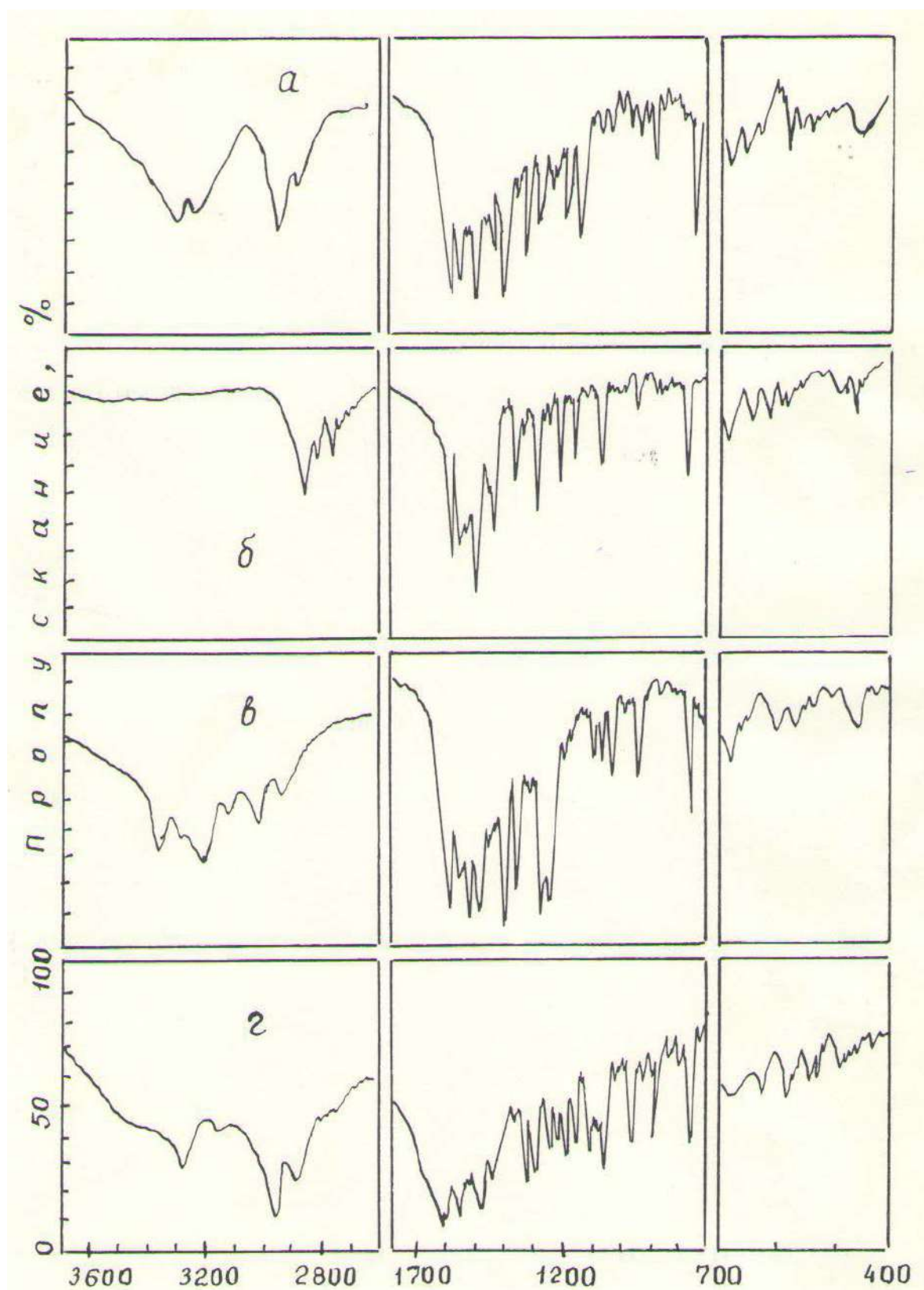


Рис. 76. ИК спектры гетеробиядерных комплексов никеля(II) и меди(II) (XLVI): $\text{NiCuL}^{99} \cdot 2\text{NH}_3$ – а, $\text{NiCuL}^{100} \cdot 2\text{Py}$ – б, $\text{NiCuL}^{107} \cdot 2\text{NH}_3$ – в, $\text{NiCuL}^{109} \cdot 2\text{Pipe}$ – г.

Так, в отличие от спектров гомобиядерных комплексов меди(II), они состоят из четырех линий СТС с ДСТС из семи компонент, то есть очень близки к спектрам соответствующих моноядерных комплексов с идентичными, характеристичными параметрами спектров, как и моноядерные соединения с плоско-квадратным транс-N₂O₂-координационным окружением [36,61,81,164,192-194]. Ясно, что в случае примеси комплексов меди(II) квадратно-пирамидального или октаэдрического строения исследователи должны были ожидать искажения спектра ЭПР в сторону расщепления СТС на семь компонент. Спектры ЭПР гетеробиядерных комплексов имеют такой же вид, что и спектры моноядерных комплексов из-за того, что никелевые половины комплексов не оказывают влияния на характер спектров вследствие их диамагнитности и описываются СГ вида (4). Параметры спектров ЭПР всех соединений близки между собой (табл. 67), представляют характерный спектр для соединений меди(II) в растворе с разрешенной СТС от ядра меди ($I=3/2$) и состоят из четырех равноотстоящих компонент различной интенсивности и ширины [274,275]. Наиболее узкая высокополевая компонента спектра (рис. 77 а), отвечающая $m_i = 3/2$, хорошо разрешается на ДСТС из семи линий, вместо ожидаемых девяти линий ДСТС (триплет триплетов от двух ядер неравноценных атомов азота в координационной сфере иона-комплексобразователя), что обусловлено магнитным взаимодействием неспаренного электрона иона меди(II) с двумя ядрами неэквивалентных атомов азота остатка бис-тридентатно хелатирующего аниона лиганда и аммиака. Замена молекулы аммиака на молекулу пиридина в координационной сфере атомов меди и никеля не приводит к изменению константы ДСТС от атома азота, но несколько уширяет линию ДСТС за счет большей молекулярной массы донора (рис. 77 б). Как видно из таблицы 67, значения g-факторов и константы СТС в целом характерны для плоско-квадратного строения соединений меди(II) с координационной сферой транс-

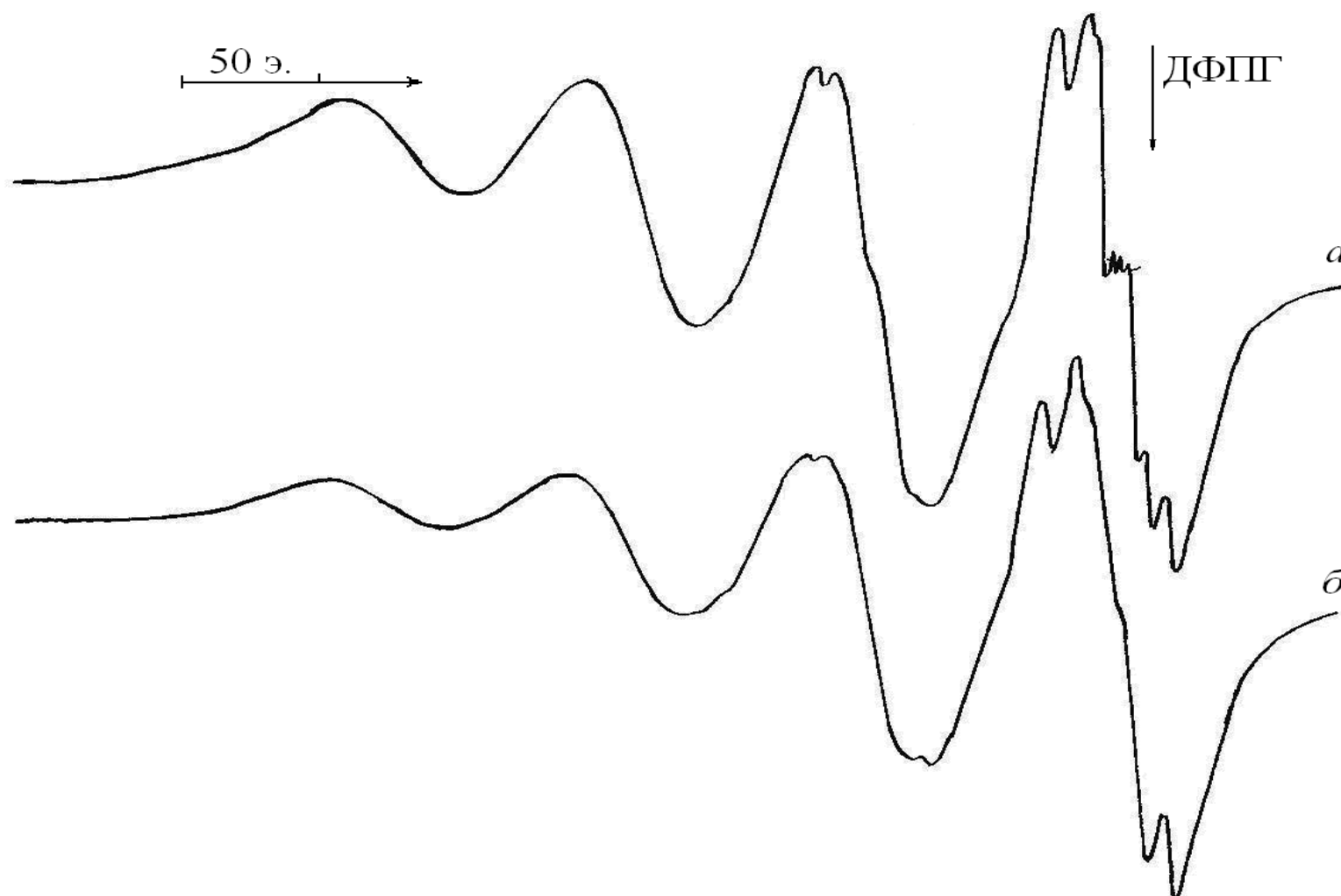


Рис 77. Спектры ЭПР гетеробиядерных комплексов (XLVI): $\text{NiCuL}^{107} \cdot 2\text{NH}_3$ – а, $\text{NiCuL}^{100} \cdot 2\text{Py}$ – б, в растворе хлороформа при 293 К.

Таблица 67.

Влияние растворителей на параметры спектров ЭПР гетеробиядерных комплексов
никеля(II) и меди(II) строения XLVI

Соединение	Растворитель	g , $\pm 0,001$	a_{Cu} , $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	a_N^1 , $\pm 0,1 \text{ э}$	a_N^2 , $\pm 0,1 \text{ э}$
$NiCuL^{99} \cdot 2NH_3$	Хлороформ	2,095	0,0089	15,5	8,3
$NiCuL^{99} \cdot 2Py$	Толуол+пиридин	2,104	0,0083	13	—
$NiCuL^{99} \cdot 2Pu$	Пиридин	2,108	0,0079	13	—
$NiCuL^{100} \cdot 2NH_3$	Хлороформ	2,094	0,0086	15,7	8,8
$NiCuL^{100} \cdot 2NH_3$	Толуол	2,094	0,0086	15,6	8,7
$NiCuL^{100} \cdot 2Py$	Пиридин	2,111	0,0070	14,0	—
$NiCuL^{101} \cdot 2NH_3$	Хлороформ	2,099	0,0085	13,0	—
$NiCuL^{101} \cdot 2Py$	Толуол+пиридин	2,104	0,0076	13,5	—
$NiCuL^{107} \cdot 2 NH_3$	Хлороформ	2,096	0,0087	15,6	8,6
$NiCuL^{107} \cdot 2Py$	Толуол+пиридин	2,103	0,0078	14,2	—
$NiCuL^{108} \cdot 2 NH_3$	Хлороформ	2,094	0,0093	16,2	9,0
$NiCuL^{108} \cdot 2Py$	Пиридин	2,108	0,0080	13,4	—
Примечания: a_N^1 – константа ДСТС от атома азота гидразонного фрагмента лиганда, a_N^2 – константа ДСТС от атома азота координированного основания.					

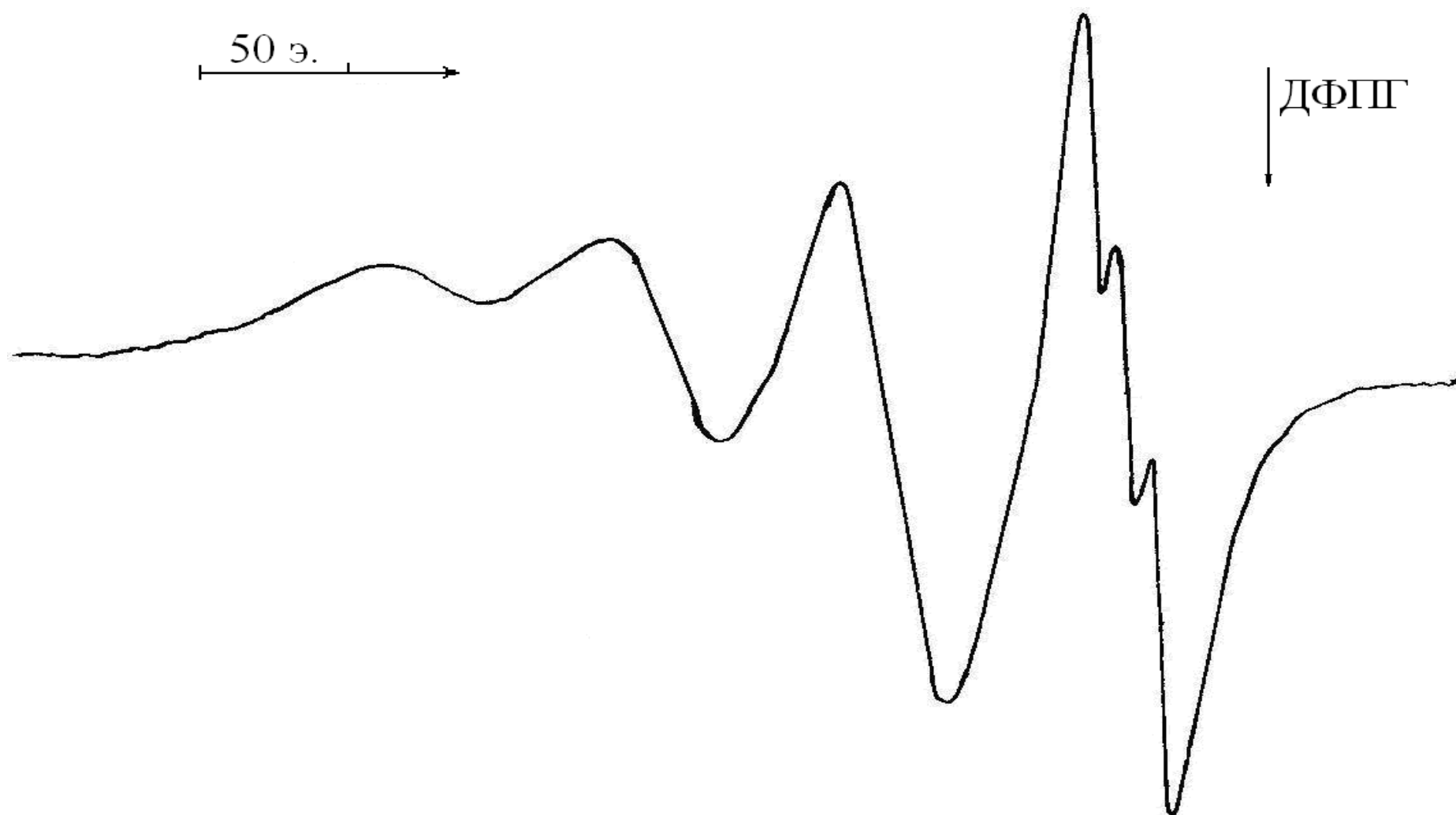


Рис. 78. Спектр ЭПР гетеробиядерного комплекса $\text{NiCuL}^{100}\cdot 2\text{Py}$ в растворе пиридина при 293 К.

Таблица 68.

Влияние добавления пиридина на параметры спектра ЭПР гетеробиядерного соединения $\text{NiCuL}^{99}\cdot 2\text{Py}$
в растворе хороформа при 293 К

Добавление пиридина к раствору комплекса в соотношениях	$g, \pm 0,001$	$a_{\text{Cu}}, \pm 0,0001 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$a_{\text{N}}^{1/2}, \pm 0,1 \text{ э}$	$g_{//}, \pm 0,001$	$A_{\text{Cu}}, \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	$g \perp, \pm 0,001$	$B_{\text{Cu}}, \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	α^2
В хлороформе	2,094	87,4	15,7/8,6	2,195	211,9	2,005	28,6	0,84
1:5	2,094	89,0	10,6	2,189	1181,2	2,046	40,0	0,84
1:10	2,097	85,4	10,5	2,189	180,9	2,051	38,0	0,82
1:25	2,097	87,0	11,0	—	—	—	—	—
1:50	2,097	86,0	9,9	—	—	—	—	—
1:100	2,098	87,0	—	—	—	—	—	—
1:250	2,098	85,9	—	—	—	—	—	—
1:500	2,104	81,7	—	2,196	178,9	2,058	36,0	0,81
1:750	2,105	79,0	13,1	—	—	—	—	—
1:1000	2,108	78,7	13,5	2,197	175,0	2,066	33,0	0,79
1:1500	2,111	77,3	13,3	—	—	—	—	—
1:2000	2,111	75,7	13,2	1,98	174,0	2,067	29,0	0,78
В пиридине	2,111	69,7	9,8	—	—	—	—	—

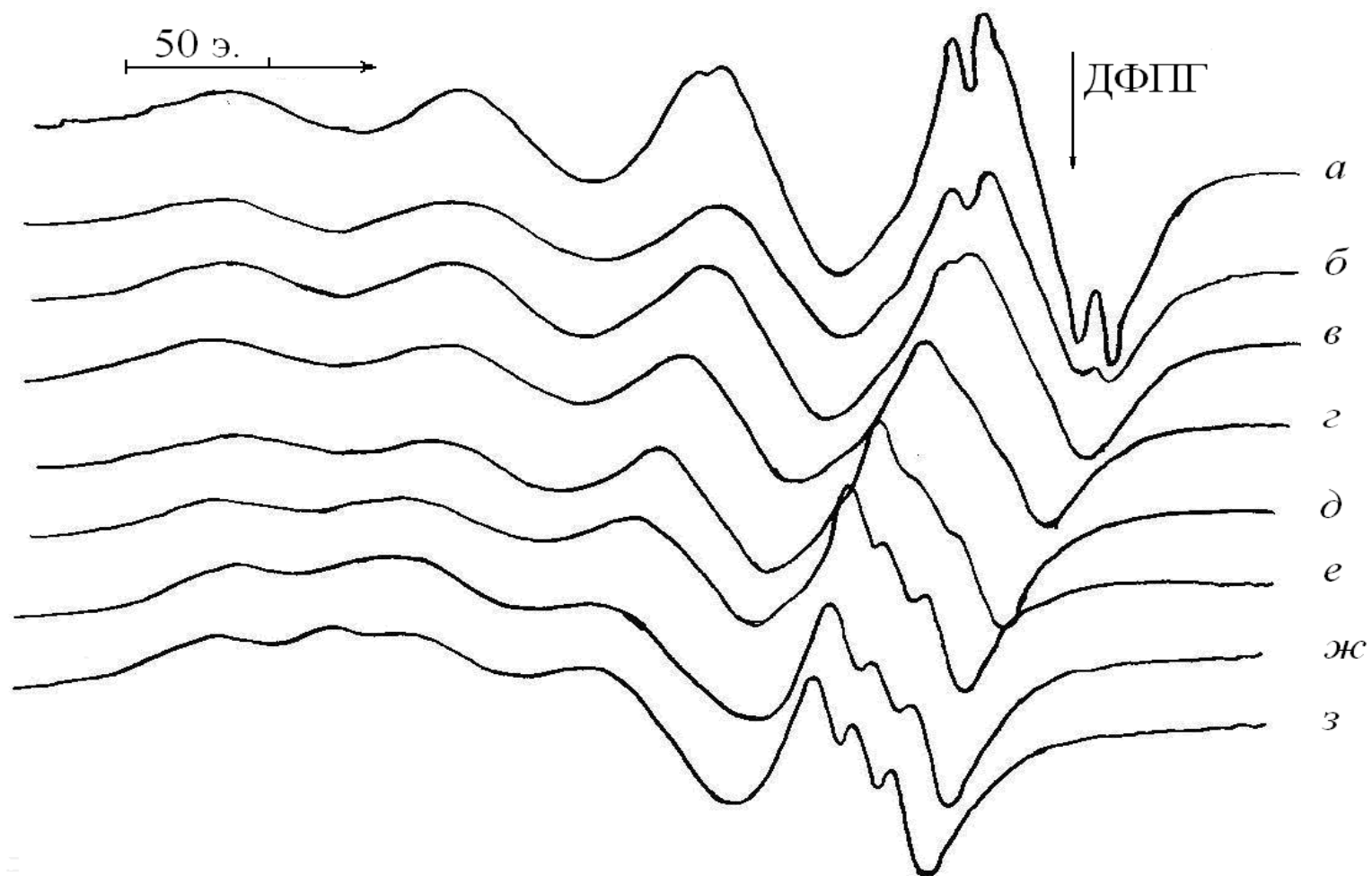


Рис. 79. Влияние пиридина на спектры ЭПР комплекса $\text{NiCuL}^{100} \cdot 2\text{Py}$ в хлороформе: без пиридина (*a*); $C_{\text{комп}}:\text{Py} = 1:50$ (*б*); $1:100$ (*в*); $1:500$ (*г*); $1:750$ (*д*); $1:1500$ (*е*); $1:2000$ (*ж*) и в чистом пиридине (*з*) при 293 К.

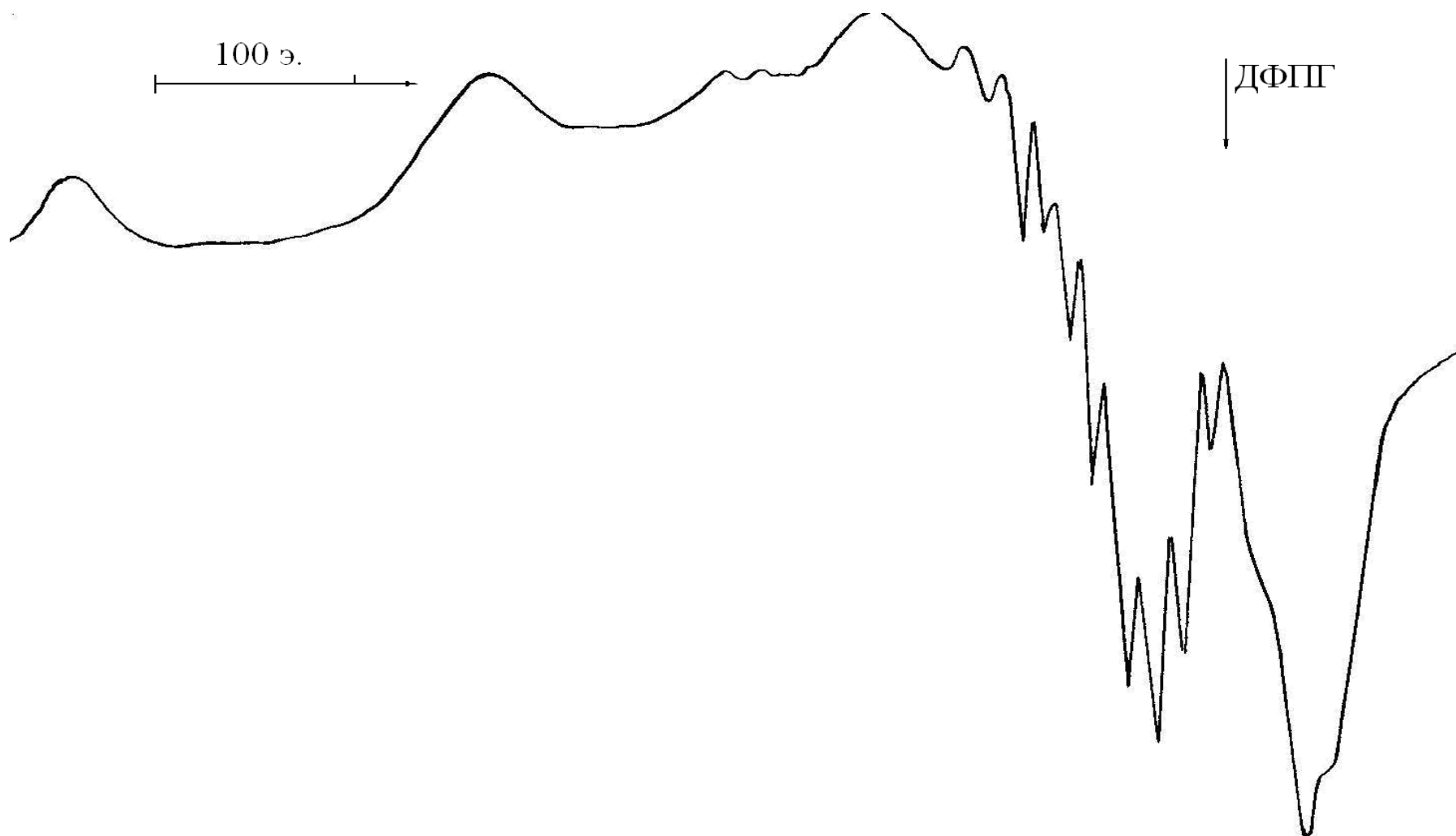
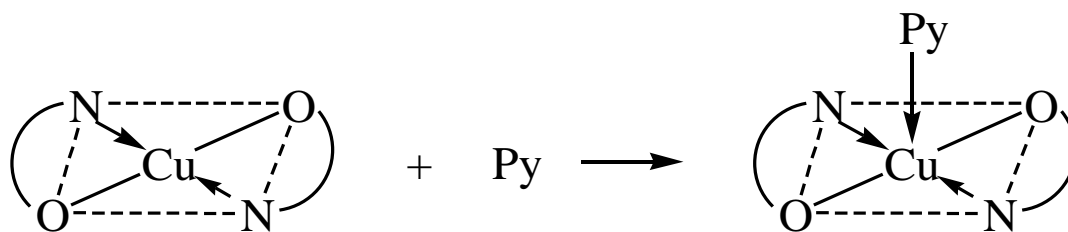


Рис. 80. Спектр ЭПР комплекса $\text{NiCuL}^{100} \cdot 2\text{Ru}$ в стекле толуола при 77 К.

[N₂,O₂] [247]. Из анализа этих параметров вытекает также пренебрежительно малое влияние природы удаленных заместителей в лиганде и длины метиленовой цепочки (n=0, 1, 2), соединяющий металлоциклы в молекуле.

При переходе от неполярных растворителей к полярным (Py, ДМСО, ДМФА) наблюдается существенное изменение в спектрах ЭПР растворов при комнатной температуре. Наблюдается увеличение g-фактора и уменьшение константы СТС от атомов меди, вместо семи линий ДСТС на высокополевой компоненте спектра появляется четкий триплет (рис. 78). Эта тенденция реализуется как для комплексов NiCuL·2NH₃, NiCuL·2Pipe, NiCuL·2Py, независимо от природы β-дикетона и количества метиленовых звеньев n.

На примере соединения NiCuL⁹⁹·2Py (XLVI) авторы более детально изучили влияние природы растворителя на параметры спектров ЭПР. Как видно из рис. 79 и табл. 68 увеличение избытка пиридина вплоть до соотношения C_{комп.}:Py=1:100 (здесь и далее под “C_{комп.}” необходимо подразумевать постоянную концентрацию комплекса в хлороформе, которая равна 5×10⁻³ моль/л.) не влияет заметно на характеристики спектра ЭПР, кроме некоторого уширения линий. При увеличении количества пиридина наблюдается смещение спектра в область слабого поля, уменьшение константы СТС, увеличение g-фактора и исчезает ДСТС. Отсутствие линии ДСТС от атома азота хелатирующего лиганда должно быть связано со значительным уменьшением степени ковалентности связи Cu–N [276]. Видимо, добавление пиридина приводит к резкому уменьшению спиновой плотности неспаренного электрона на атоме азота лиганда (g=2,104 a_{Cu}= 0,0082 см⁻¹) (рис. 80, табл. 68). В интервале соотношений от C_{комп.}:Py=1:700 до 1:900 параметры спектра остаются неизменными и появляется триплет от одного атома азота (g=2,105, a_{Cu}=0,0079 см⁻¹, a_N=13 э.). Отсутствие линий ДСТС в этом интервале, видимо, объясняется сильным обменным взаимодействием между молекулами комплексного соединения и растворителя [267].



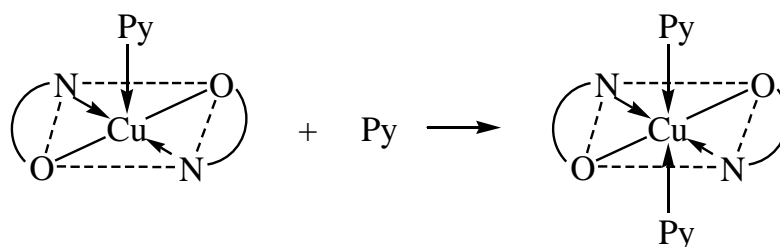
Этим и авторы объясняют ослабление связи между ионом-комплексобразователем и атомом азота лиганда, приводящее к перераспределению спиновой плотности неспаренного электрона атома меди. Однако, в растворе чистого пиридина (рис. 80, з) спектр ещё больше смещается в область низких полей. Аналогичный эффект отмечался в [267] для случая взаимодействия ВКС меди(II) на основе тридентатных ароилгидразонов и шиффовых оснований с различными азот- и кислород содержащими донорными основаниями, но авторы не объясняли значения параметров спектров ЭПР в различных растворителях, лишь констатируя полученные факты.

Наблюдаемый процесс, по-видимому, объясняется следующими причинами. В области $C(\text{комп}):Py=1:100$ реализуется быстрый обмен между координированными и некоординированными молекулами пиридина. Этот обмен ослабляет прочность связи $M-L$, проявляющийся в уменьшении величины константы ДСТС от атома азота. При увеличении количества пиридина происходит координирование молекулы пиридина в пятое аксиальное положение, о чем свидетельствует изменение параметра SG ($g=2,108$, $a_{Cu}=0,0079\text{см}^{-1}$, $a_N=13,5$ э.) [275], как видно из табл. 87, в спектрах замороженных растворов комплекса по мере увеличения количества Py наблюдается также увеличение $g_{//}$, g_{\perp} -факторов и уменьшение A и B (рис. 80).

Дальнейшее увеличение избытка пиридина (вплоть до соотношения комплекс:пиридин 1:1000) приводит к упрочнению связи аксиально координированной молекулы Py и при повышении количества пиридина до $C(\text{комп}):Py=1:2000$ не наблюдается никакого изменения спектра. При координации молекул пиридина в аксиальное положение уменьшается прочность связи центрального атом с экваториальными донорными атомами

азота. В дальнейшем наблюдается ДСТС только от одного атома азота хелатирующего лиганда, величина которой изменяется от 15,7 до 13 э. Такое понижение константы ДСТС свидетельствует об уменьшении степени ковалентности при дополнительной координации донорного основания в аксиальное положение.

Смещение спектра в сторону низких полей при дальнейшем добавлении пиридина (рис. 79 е, ж) вызвано, вероятно, дополнительной координацией молекул пиридина в шестое аксиальное положение ($g=2,112$, $a_{Cu}=0,0077\text{см}^{-1}$, $a_N=13,4$ э.), доводя координационный полиэдр иона меди(II) до октаэдрического окружения:

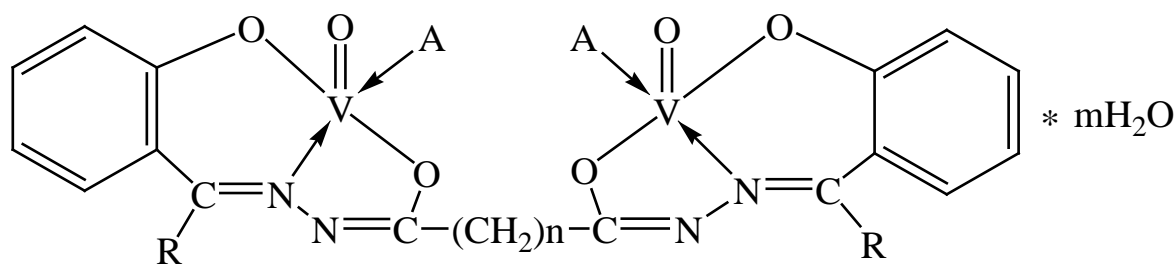


Таким образом, очевидно, при многократном избытке пиридина за счет дополнительной координации донорного растворителя медь переходит в октаэдрическое окружение лигандов, поэтому спектр ЭПР характеризуется большим значением g -фактора и меньшей константой СТС от иона меди(II).

5.4.7. Гомобиядерные комплексы ванадила(II) на основе дигидразонов салицилового альдегида

Для продолжения исследований по изучению обменных спин-спиновых взаимодействий антиферромагнитной природы для комплексов парамагнитных ионов были синтезированы гомобиядерные комплексы ванадила(II) взаимодействием спиртовых растворов лигандов (XXV), пиридина и/или пиперидина, смеси солей сульфата ванадила(II) и ацетата натрия в мольном соотношении 1:2:2:4 получены гомобиядерные комплексы состава $[(VO)_2L \cdot 2A] \cdot m H_2O$, где L – четырежды депротонированный остаток лигандов (H_4L) $A=Py, Pipe$, $m = 0, 2$ [28,36,266-271].

В ИК спектрах биядерных комплексов ванадила(II) отсутствуют характерные для свободных лигандов XXV полосы поглощения. Появляются новые интенсивные полосы поглощения, обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями группы C=N, N=C-O, C=N-N=C, C-O и N-N т.е. системой связей в пяти- и шестичленных металлоциклах (рис. 81, табл. 69) [37,277,278]. Следует отметить одиночную характерную полосу поглощения около 1015-1020 см⁻¹, обусловленную колебаниями $\nu_{(V=O)}$ ванадила(II). Это свидетельствует об отсутствии межмолекулярных связей V=O...V=O...V=O...V=O...V=O в биядерных комплексах ванадила(II) в твердом состоянии [280,282,283]; в случае дополнительной координации молекул донорных оснований или полярных растворителей в транс-положении к иловому кислороду эта частота должна смещаться на 20-40 см⁻¹ в низкочастотную область [283,284], а при образовании комплексов полимерного строения – на 70-90 см⁻¹ [282-285]. Полосы поглощения при 580-585 см⁻¹ $\nu_{(V-N)}$ и 445-460 см⁻¹ $\nu_{(V-O)}$ свидетельствуют о координации к двум атомам ванадия четырежды депротонированного остатка гексадентатного лиганда (рис. 81, табл. 69). По данным элементного анализа, на основе исследований ИК- и ЭПР спектроскопии, данных ДТА этим комплексам приписано следующее биядерное строение (XLVII):



XLVII

R=H, A=NH₃: n=0, ((VO)₂L⁹⁹·2Py), 1((VO)₂L¹⁰⁰·2Py), 2 ((VO)₂L¹⁰¹·2Py);
R=CH₃: n=0, A=Pipe ((VO)₂L¹⁰⁷·2Pipe); n = 1, A=Pipe ((VO)₂L¹⁰⁸·2Pipe).

Схема 37

Спектры ЭПР гомобиядерных комплексов ванадила(II) в растворах толуола и хлороформа при комнатной температуре описывается симметричным СГ вида (21) и соответствуют обычным изотропным спектрам в растворе с разрешением восьми линий СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{51}V (рис. 82, табл. 70) [158,282]. Значения параметров ЭПР комплексов близки между собой, что указывает на одинаковое строение полученных соединений и соответствуют металлохелату ванадила(II) с транс-[N_2O_2]-окружением. Параметры СГ хорошо согласуются с литературными данными [158,282] для комплексов ванадила(II), имеющих симметрию C_{4v} . Ширина линий спектров ЭПР достаточна велика, что свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного обмена [287]. В низкотемпературных стеклах при 77 К спектры ЭПР описываются аксиально-симметричным СГ вида (21):

$$H = g_{\parallel} \beta \cdot H_z \cdot S_z + g_{\perp} \beta \cdot (H_x S_x + H_y S_y) + A \cdot S_z \cdot I_z + B \cdot (S_x \cdot I_x + S_y \cdot I_y) \quad (21)$$

где, g_{\parallel} и g_{\perp} – главные значения g-тензора в параллельной и перпендикулярной ориентациях, A и B – значения констант от ядра атома ванадия в параллельной и перпендикулярной ориентациях.

Вид спектров ЭПР (рис. 82 и 83) и значения их параметров (табл. 90) ($g_{\parallel} < g_{\perp}$ и $A > B$) характеризуют состояние d^1 -иона с одним неспаренным электроном преимущественно на d_{xy} -орбитали [288]. Параметры спектров ЭПР в стеклах, как и для растворов при 293К, соответствуют комплексам ванадила(II) с транс-[N_2O_2] набором атомов в экваториальной плоскости [224,233,237,238]. В отличие от гомобиядерных комплексов меди(II) (XLV) с аналогичными лигандами [226,269], проявляющих антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами меди(II), в комплексах ванадила(II) (XLVII) такие магнитные свойства не обнаружены [273,274,277]. Такое различие в магнетохимических свойствах комплексов меди(II) и ванадила(II) объясняется различием электронных конфигураций и основных состояний двух парамагнитных ионов с одним неспаренным электроном. Как известно, ион меди(II) с электронной конфигурацией d^9 и основным состоянием D_{4v}

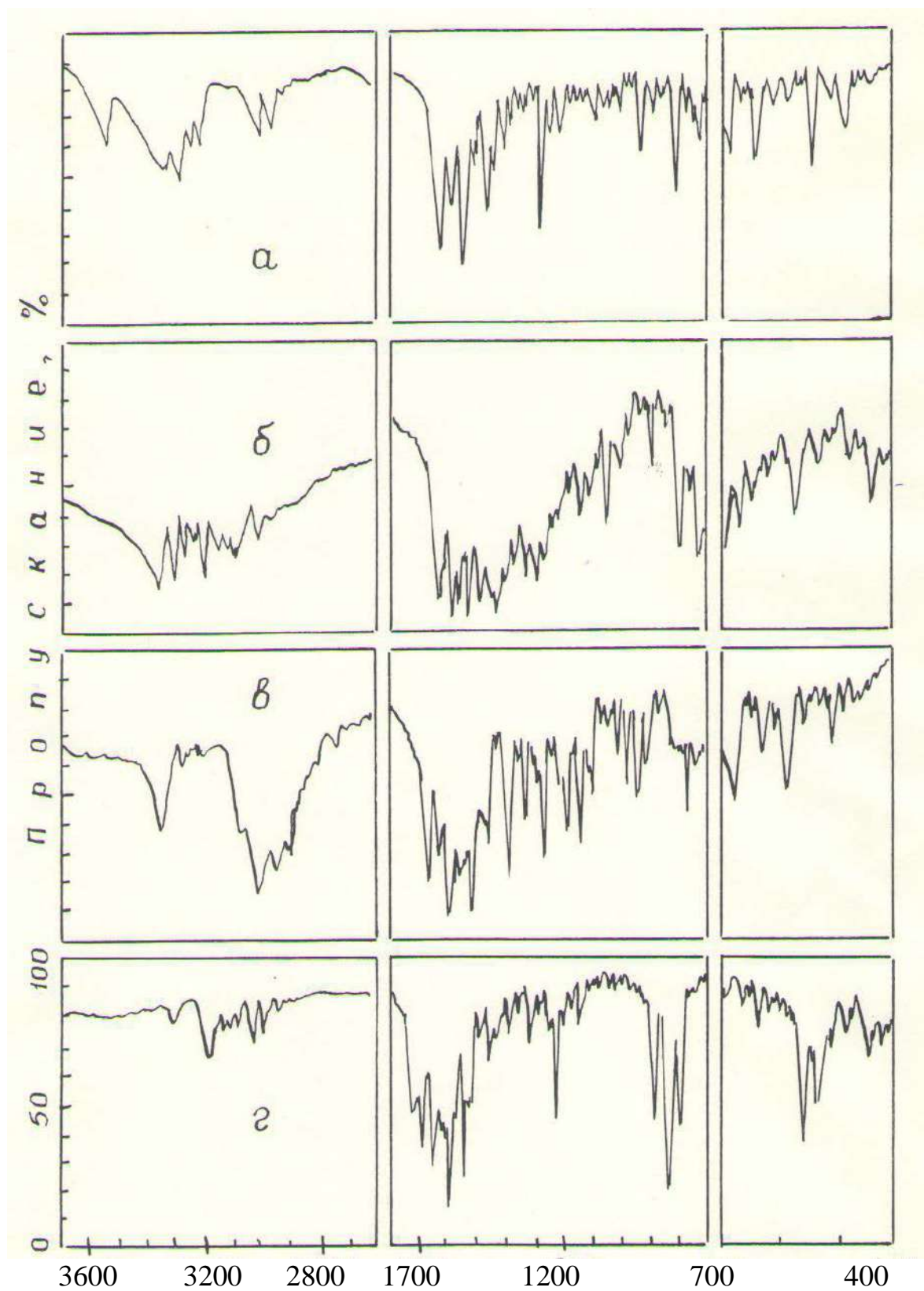


Рис. 81. ИК спектры комплексов ванадила(II): $[(VO)_2L^{99} \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$ – а, $(VO)_2L^{100} \cdot 2Py$ – б, $(VO)_2L^{107} \cdot 2Py$ – в, $(VO)_2L^{108} \cdot 2Pipe$ – г.

Таблица 69.

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов ванадила(II) (XLVII) на основе дигидразонов орто-оксикарбонильных соединений

Соединение	C=N	N=C-O ⁻	C=N-N=C	C-O	N-N	V=O	V-N	V-O
$[(\text{VO})_2\text{L}^{99} \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1600	1500	1465	1385	1040	1015	575	455
$[(\text{VO})_2\text{L}^{100} \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1605	1505	1465	1380	1040	1020	580	445
$[(\text{VO})_2\text{L}^{101} \cdot 2\text{Py}]$	1600	1500	1460	1385	1063	1015	565	455
$[(\text{VO})_2\text{L}^{107} \cdot 2\text{Pipe}]$	1605	1500	1465	1390	1080	1020	565	460
$[(\text{VO})_2\text{L}^{108} \cdot 2\text{Pipe}]$	1605	1505	1460	1375	1070	1015	575	448

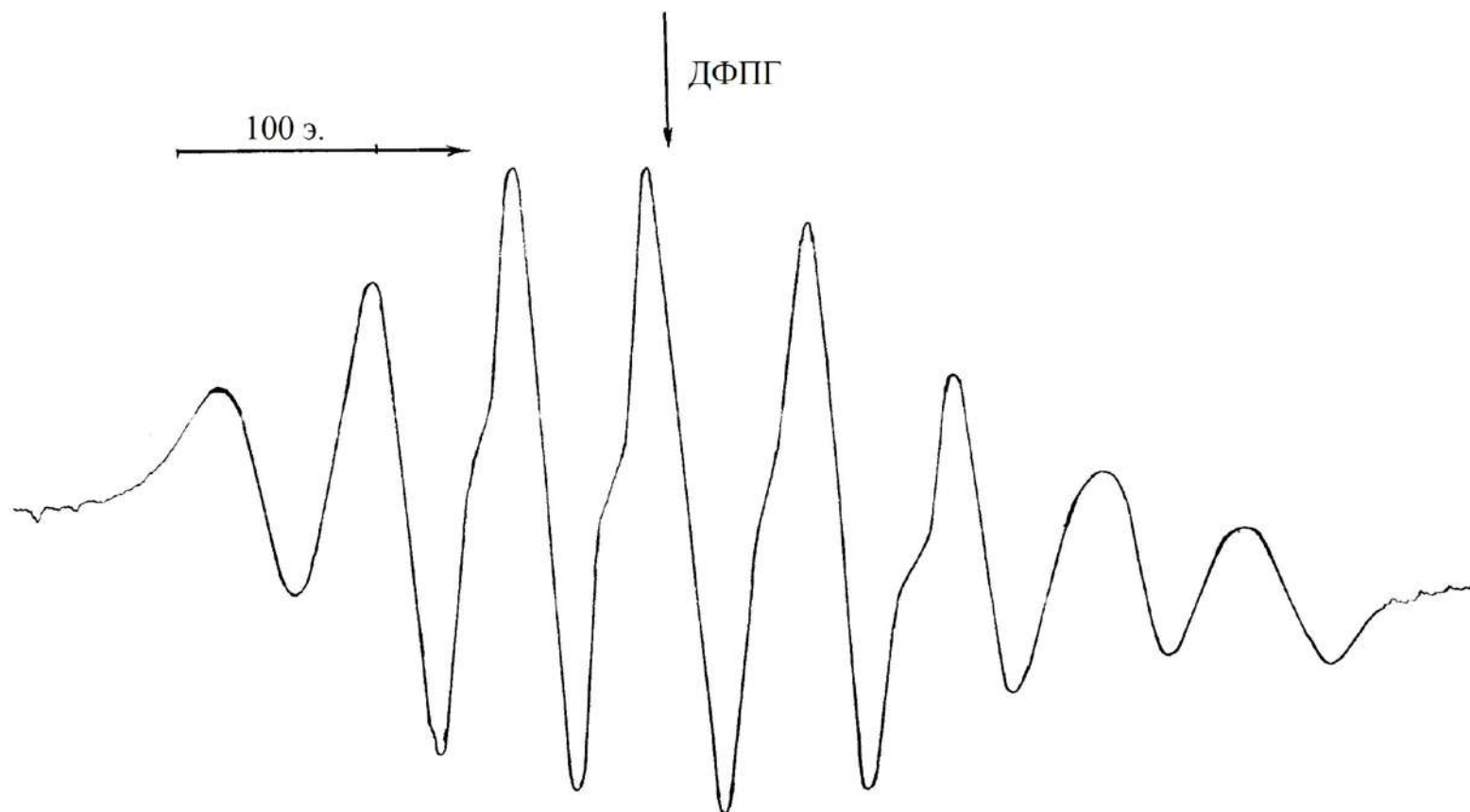


Рис. 82. Спектр ЭПР гомобиядерного комплекса ванадила(II) $(VO)_2L^{99} \cdot 2Py$ (XLVII) в растворе толуола при 293 К.

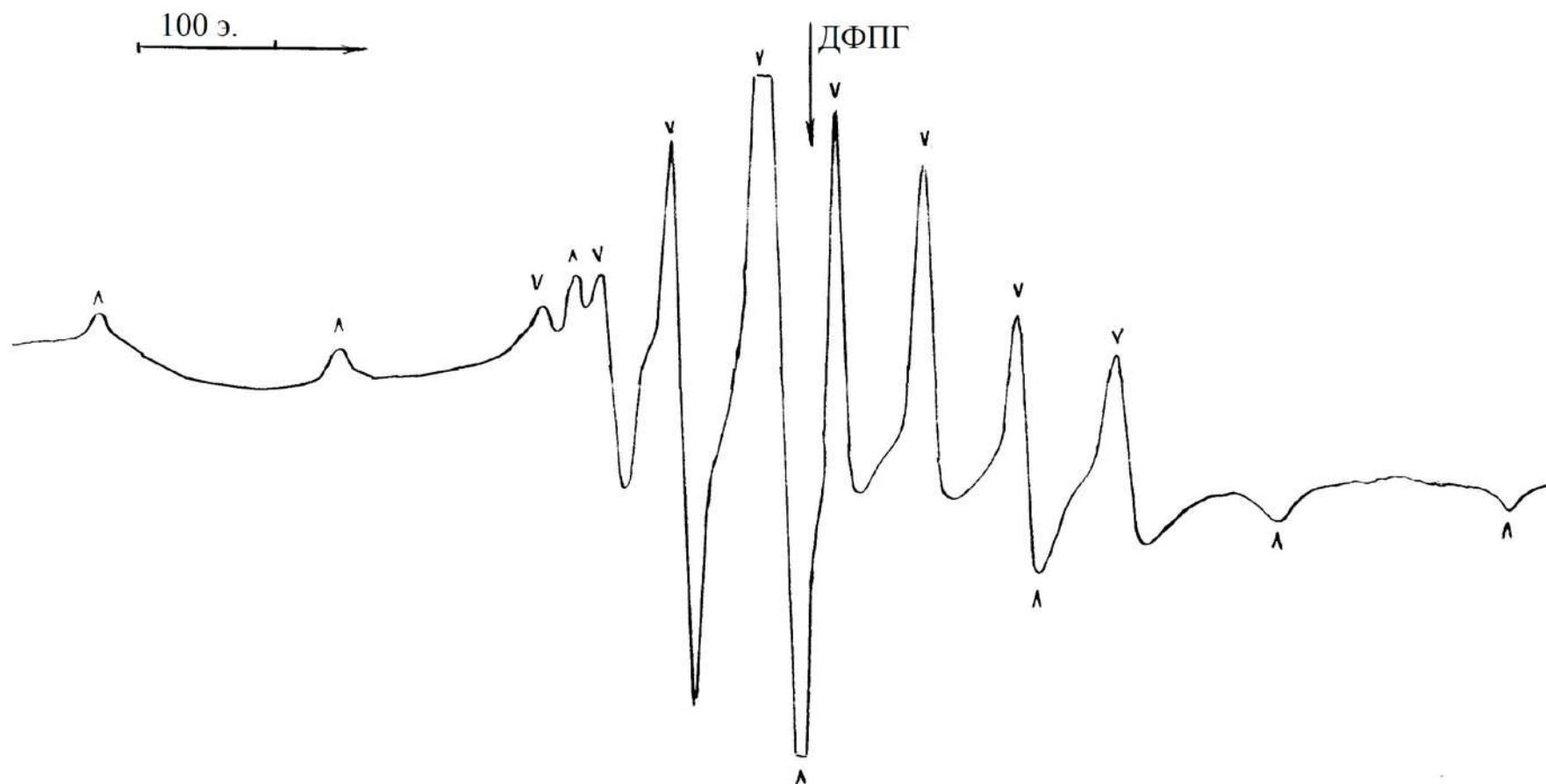


Рис. 83. Спектр ЭПР гомобиядерного комплекса ванадила(II) $(VO)_2L^{100} \cdot 2Py$ (XLVII) в стекле толуола при 77 К.

Λ – линии $A_{//}$, V – линии B_{\perp} .

Таблица 70.

Параметры спектров ЭПР гомобиядерных комплексов ванадила(II) (XLVII) на основе дигидразонов орто-оксикарбонильных соединений в растворе толуола при 293 К и 77 К

Соединение	g , $\pm 0,001$	$\langle a \rangle$, $\pm 1 \text{ э}$	g_{\parallel} , $\pm 0,003$	A , $\pm 3 \text{ э}$	g_{\perp} , $\pm 0,003$	B , $\pm 3 \text{ э}$
$[(VO)_2L^{99} \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$	1,976	98	1,951	175	1,988	59
$[(VO)_2L^{100} \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$	1,974	99	1,954	172	1,987	57
$(VO)_2L^{101} \cdot 2Py$	1,975	99	1,944	176	1,985	62
$(VO)_2L^{107} \cdot 2Pipe$	1,975	99	1,948	174	1,986	60
$(VO)_2L^{108} \cdot 2Pipe$	1,974	99	1,947	176	1,987	63

Таблица 71.

Результаты термического исследования комплексов ванадила(II) (XLVII) на основе
дигидразонов салицилового альдегида

Соединение	Температурный интервал эффекта, °C	Пик эффекта, °C	Изменение массы, %	Изменение общей массы, %	Природа эффекта	Состав продуктов термолиза
[(VO) ₂ L ⁹⁹ ·2Py]·2H ₂ O	70-195	120	12,51	12,51	Эндотермич.	V ₂ C ₂₆ H ₂₀ N ₆ O ₆
	195-250	240	15,75	28,26	Экзотермич.	Продукт разложения
	250-378	268	23,37	51,63	___ "___	___ "___
	378-445	370	15,05	66,68	___ "___	___ "___
	445-495	480	9,07	75,75	___ "___	___ "___
	495-580	525	4,25	80,00	___ "___	V ₂ O ₅
[(VO) ₂ L ¹⁰⁰ ·2Py]·2H ₂ O	60-165	115	5,00	5,00	Эндотермич.	V ₂ C ₂₆ H ₂₀ N ₆ O ₆
	165-220	215	9,90	14,90	Экзотермич.	Продукт разложения
	220-335	290	10,00	24,9	___ "___	___ "___
	335-400	385	10,75	35,65	___ "___	___ "___
	400-450	435	8,25	43,9	___ "___	___ "___
	450-530	475	17,25	61,15	___ "___	V ₂ O ₅

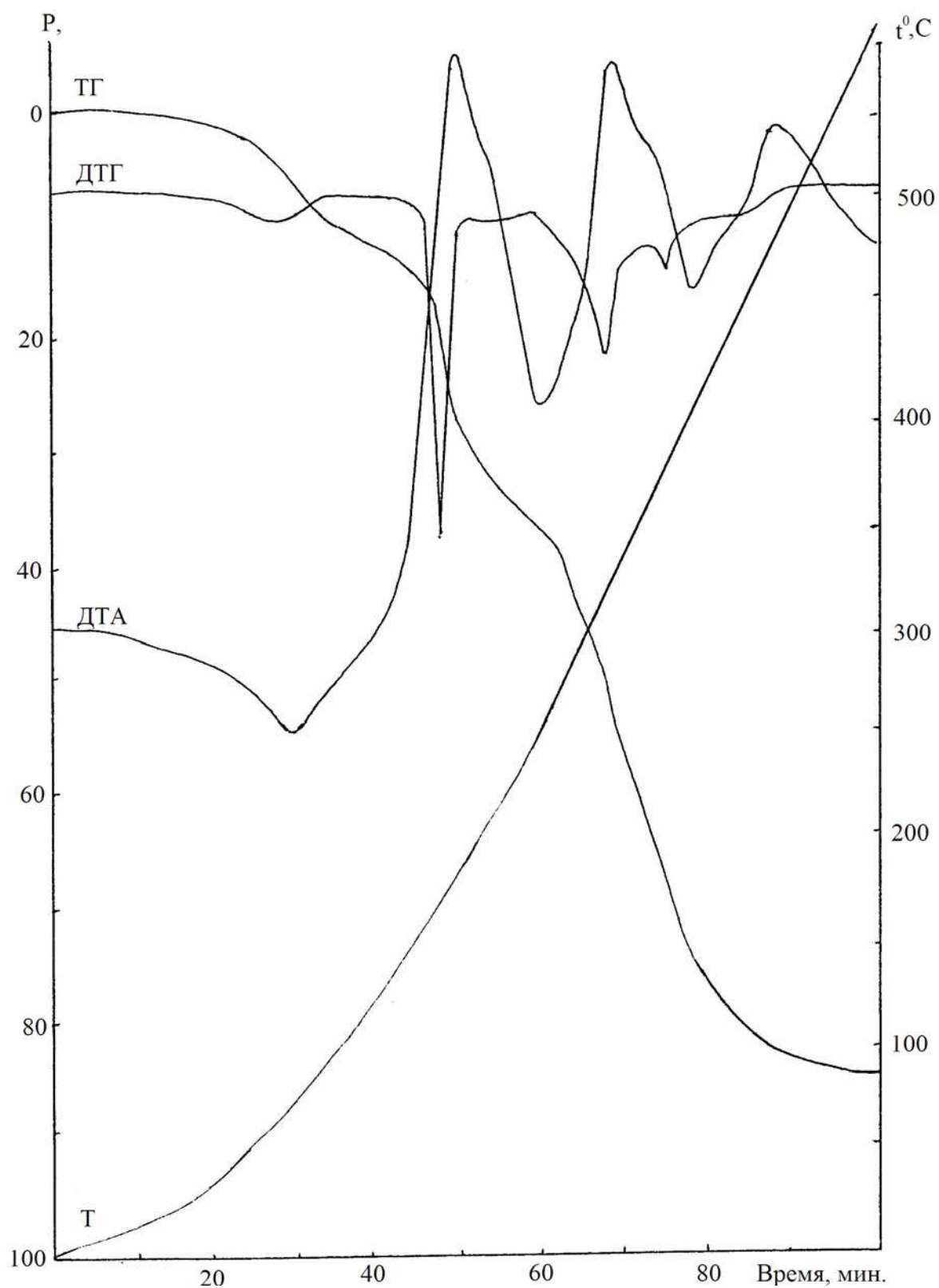


Рис. 84. Дериwатограмма гомобиядерного комплекса ванадила(II)
 $[(VO)_2L^{99} \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$ (XLVII)

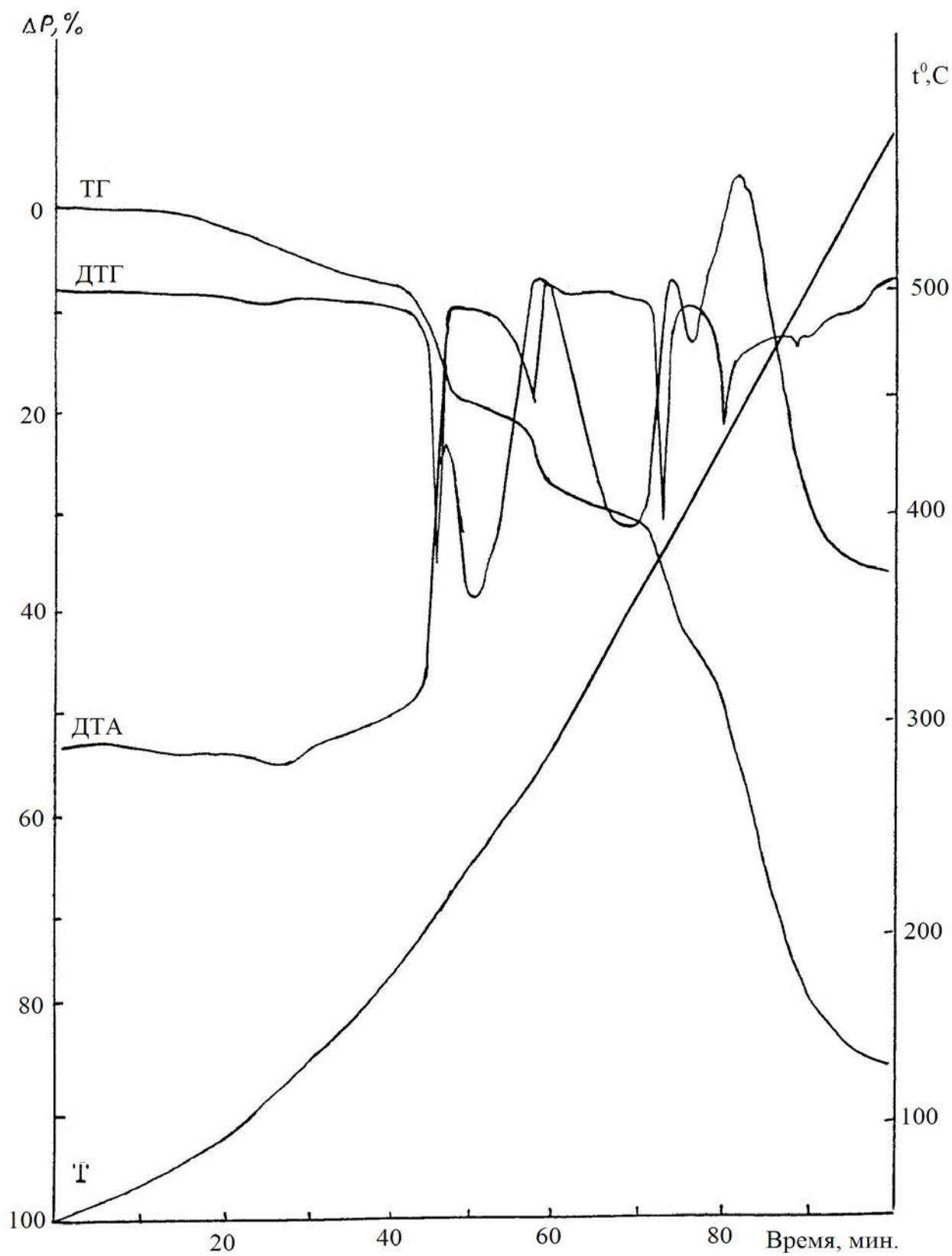


Рис. 85. Дериватограмма гомобиядерного комплекса ванадила(II)
 $[(VO)_2L^{100} \cdot 2Py] \cdot 2H_2O$ (XLVII)

Таким образом, в результате теоретических исследований и экспериментальных опытов установлено, что:

- комплексы иона VO(II) с лигандами H_4L^{99} и H_4L^{100} кристаллизуются с двумя внешнесферно координированными молекулами воды;

- в процессе комплексообразования происходит смещение атома ванадия из экваториальной плоскости в сторону ильного атома кислорода к вершине тетрагональной пирамиды. Это приводит к нарушению перекрывания волновых функций неспаренных электронов в пространстве. В результате чего, в биядерных комплексах ванадила(II) не обнаруживается даже слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие.

5.4.8. Каталитические свойства комплексных соединений на основе ацилгидразонов β -кетальдегидов и β -кетозфиров

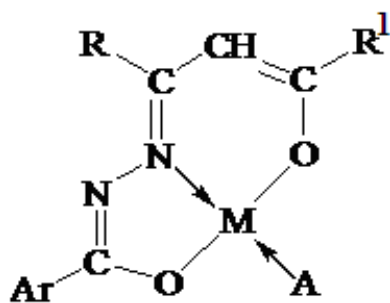
Комплексные соединения β -кетальдегидов и β -кетозфиров отличаются высокой летучестью и хорошей растворимостью. β -дикетонаты и β -кетозфираты ионов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) хорошо растворяются в органических растворителях. Такие соединения применяются в качестве катализаторов во многих отраслях химической промышленности [37,289-291]. Эти катализаторы отличаются хорошей растворимостью, и реакции гомогенного катализа проводятся в достаточно мягких условиях [292].

С помощью реакций присоединения полигалогензамещенных углеводородов к алкадиенам получены полифункциональные соединения различного строения [292-294]. Другим классом таких органических соединений являются нитрилы карбоновых кислот с высокой реакционной способностью [293,295]. Обычно среди нитрилов полихлорзамещенных карбоновых кислот, в первую очередь выделяются соединения содержащие атом хлора в α -положении. Эти функциональные группы влияют друг на друга своей стерической и электронной природой и в конечном результате

меняются биологически активные свойства. На основе этих производных синтезируются новый класс линейных и гетероциклических соединений.

Наиболее распространенным из известных катализаторов указанных реакций является однохлористая медь [296-298]. Однако, наряду с положительными качествами, которыми обладает CuCl как катализатор применение его связано с некоторыми негативными моментами. В этом случае в качестве растворителя обязательно используется нитрилы карбоновых кислот или спиртов, что создает определенные трудности при выделении конечных продуктов. Высокие температуры (80–140°C), при которых проводятся реакции, приводит к протеканию побочных реакций, происходит осмоление конечных продуктов, особенно если таковыми являются легко полимеризирующиеся непредельные соединения. Поэтому требуется новые катализаторы, позволяющие получать продукт присоединения состава 1:1 с хорошими выходами, но ингибирующие реакции теломеризации и полимеризации исходных непредельных соединений.

В связи с этим авторы поставили перед собой задачу поиска новых эффективных катализаторов, которые были бы более технологичны, дали возможность отказаться от применения специальных растворителей, и позволили бы проводить реакции в более мягких условиях [295-297]. Исследование большого числа производных различных металлов периодической системы, показало, что высокую каталитическую активность проявляют только производные Cu, Fe, Ru, Pd, Ag, Ni, Zn [298-300]. По этим результатам для дальнейших исследований были выбраны комплексные соединения Ni(II), Zn(II) и Cu(II) на основе ацил и ароилгидразонов β -кетоальдегидов и β -кетозэфиров в качестве гомогенных катализаторов:



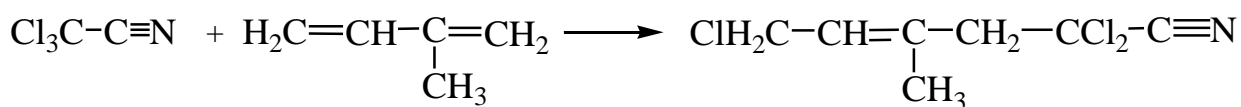
M = Ni(II), Zn(II), Cu(II);

R = H, CH₃, CH₃OOC, C₂H₅OOC, C₆H₄-4X (X = H, CH₃, CH₃O, Cl, Br, NO₂); R¹ = C(CH₃)₃, C₆H₅, OC₂H₅;

Ar = C₆H₄X-пара: X = H, CH₃, CH₃O, N(CH₃)₂, Cl, NO₂;

A = NH₃, Py, Pipe, NC₄H₁₁.

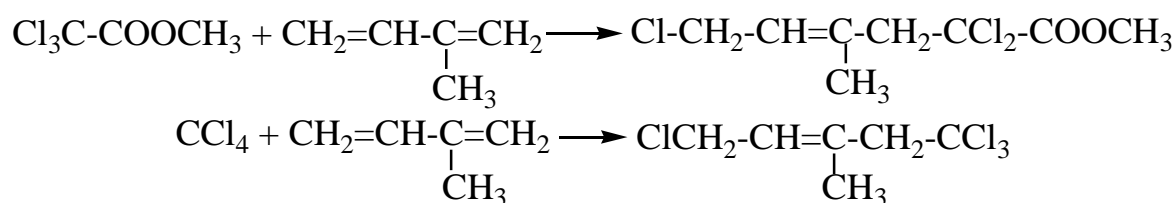
Эти катализаторы были изучены в реакциях присоединения нитрилов: дихлоруксусной N≡CCHCl₂ (а), трихлоруксусной N≡CCCl₃ (б), 2,2-дихлорпропионовой N≡CC(CH₃)Cl₂ (в), динитрила дихлормалоновой (N≡C)₂CCl₂ (г) кислот, метилового N≡CC(Cl)₂COOCH₃ (д) и этилового N≡CC(Cl)₂COOC₂H₅ (е) эфиров дихлорциановой кислоты к бутадиену-1,3, изопрену, пентадиену-1,3 и другим α,β-непредельным соединениям:



В результате проведенных реакций получены продукты 1,4-присоединения к диенам. Реакции присоединения проводили в инертной атмосфере или в запаянных стеклянных ампулах. Процесс реакции контролировали с помощью ГЖХ, проверяя через каждые 10 минут состав реакционной смеси. В ходе проведенных экспериментов установили, что комплексы Ni(II) и Zn(II) при концентрациях до 10 моль% и при соотношениях полигалогенид: диен от 3:1 до 1:3 не проявляют каталитической активности в интервале температуры 80-140°C. Комплексы меди(II) с производными β-кетоальдегидов и β-кетоефиров проявили высокую каталитическую активность в таких малых концентрациях, как 0,5 моль%. Для решения вопросов влияния природы лиганда на уровень проявления каталитической активности комплексных соединений меди(II) расширили круг изученных комплексов. Найдено, что каталитическая активность комплексов не зависит от терминальных заместителей β-дикетонной части и ацилгидразидного остатка

хелатирующих лигандов, но строго зависит от природы монодентатного донорного основания А [28,283,284]. Выходы продуктов реакций увеличивается в ряду: А = Py < Pipe < NC₄H₁₁ < NH₃. Использование комплексов CuL·Pipe, CuL·Py позволяет получить аддукты состава 1:1 с выходами от 20 до 58 %. Исследование каталитической активности выбранных комплексных соединений показало, что наивысшую каталитическую активность проявляют соединения CuL·NH₃. Применение этого катализатора позволило снизить температуру проведения реакции на 30–45°C, в 2-4 раза сократить время реакции, причем выходы целевых продуктов повышаются на 10-30 %. Изученные гомогенные катализаторы CuL·NH₃ позволяют проводить реакцию присоединения в любых полярных и неполярных растворителях, либо в избытке одного из реагентов при концентрации катализатора 0,3-0,5 моль% и температуре 50–60°C. В результате применения комплексных соединений в качестве катализатора выходы целевых продуктов повышаются до 75-90 %.

Аммиачные комплексы CuL·NH₃ проявили высокие каталитические свойства также в реакциях присоединения метилового эфира трихлоруксусной кислоты и тетрахлорметана с изопреном:



Таким образом показано, что каталитическая активность комплексов не зависит от природы заместителей R молекулы лиганда, но зависит от природы донорного основания А. Выходы продуктов реакции присоединения увеличивается в ряду доноров: пиридин < пиперидин < диэтиламин < аммиак. Аммиачные комплексы меди(II) могут применяться в качестве эффективных и удобных катализаторов реакций присоединения полигалогенидов содержащих CX₃-группу к сопряженным диенам [28,36,285,286].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в монографии данные показывают, что способность ацил-, ароил-, тиаацилгидразонов, семи- и тиосемикарбазонов алифатических и ароматических кетоальдегидов и кетоэфиров существовать в различных таутомерных и конфигурационных: кетоиминная, сопряженные кетоаминная и иминоенольных формах приведет к образованию комплексных соединений необычно многообразного состава и строения. Усложнением карбонильной компоненты гидразонов из-за увеличения числа потенциальных донорных центров получают комплексы с разнообразной стереохимией.

Проведенные исследования большого отряда химиков показывают, что в ряду ацилгидразонов β -кетоальдегидов мы можем встретиться с гаммой различных равновесий. Это парное кольчато-цепные равновесия между циклической, гидразонной и энгидразинной формами, тройное кольчато-цепное равновесие, где в качестве открытого таутомера вступает совокупность открытых форм, конфигурационное Z,E-равновесие внутри энгидразинной формы, конфигурационное равновесие относительно амидной связи для гидразонной формы. В растворах некоторых соединений можно наблюдать до пяти спектрально идентифицируемых взаимопревращающихся структур.

Многими спектральными анализами и другими физико-химическими методами ученые доказали, что ацилгидразоны β -кетоальдегидов, в частности формилпинаколина в твердом состоянии и в растворе находится в гидразонной форме. Природа растворителя мало влияет на таутомерную форму. Варьируя структуру ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида и природу растворителя можно реализовать различные другие таутомерные равновесия.

В ряде работ было изучено строение продуктов конденсации эфиров 2,4-диоксокарбоновых кислот и их производных, которые в твердом виде имеют линейное гидразонное строение. Использование различных растворителей далеко не достаточно, чтобы вызвать появление энгидразинного таутомера. Было установлено, что гидразон-енгидразинное равновесие производных ацетоуксусного эфира является частным случаем имин-енаминного равновесия продуктов конденсации β -кетозэфиров с азотсодержащими реагентами вида RNH_2 .

Ацил- и ароилгидразонам ароматических 2-оксикарбониллов посвящено в литературе большое количество работ. Хотя систематические исследования, посвященные изучению равновесия между геометрическими и конфигурационными изомерами от структурных факторов и внешних условий, изучению механизмов изомеризации относительно $C=N$ -связи, определению барьеров вращения вокруг формально простых связей практически отсутствуют. Тем не менее было определено, что они могут существовать в пяти таутомерных формах, что детализировано и обобщено в данной монографии. Однако, любая монография не в состоянии охватить всех вопросов по рассматриваемой проблеме, и особенно связанных с химией такого большого класса, как гидразонов кетоальдегидов и кетоэфиров.

Наиболее интенсивно изучаются комплексные соединения различных гидразонов представителями московской, молдавской, ростовской, уралской школ координационной химии. В нашей Республике эта школа успешно развивается совместными усилиями сотрудников и учеников под руководством акад Н.А. Парпиева. Комплексный характер исследований позволил выявить ряд закономерностей в химическом поведении лигандов и установить особенности строения их комплексных соединений с d-элементами. Иначе обстоит дело с изучением кристаллохимии ацил- и ароилгидразонов кетоальдегидов и кетоэфиров, а также их комплексных соединений с переходными элементами. Поэтому в данной монографии обобщен и

анализирован рентгеноструктурные результаты, полученные в основном авторами настоящей монографии за последние годы. Как видно из обсуждаемых материалов структура комплексов как координационное число центрального металла, его координационный полиэдр, конформация хелатного узла и конфигурация металлоцикла непосредственно зависят от природы металла, стерических и электронных требований заместителей в лигандах и от характера взаимодействий последних. Данные рентгеноструктурного анализа всех выращенных новых монокристаллов как лигандов, так и их комплексных соединений, полученных авторами данной монографии, депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC).

Следует отметить, что эти данные необходимы для получения комплексов с большим разнообразием спектральных, магнитных, биоактивных и каталитических свойств. Приведенные в монографии спектральные и структурные данные помогут получать и интерпретировать такие характеристики как электронное строение комплексов, как коэффициенты в молекулярных орбиталях металлов и лигандов. Также характеризуют степень ковалентности связи металл-лиганд, частоты и формы нормальных колебаний атомов, силовые постоянные связей и изучению характера межмолекулярных взаимодействий. Всё это во многом определяют свойства и практическую значимость этого класса соединений. Несомненно, что все перечисленные вопросы могут стать предметом дальнейших обобщений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Новые тетрадентатные N_2O_2 -лиганды на основе 3-оксо-3-полифторалкил-2-этоксиметилиденпропионатов и этилендиамина // Журн. орг. химии.- 2010.- Т.46.- № 12.- С.1770-1774.
2. Пакальнис В.В., Зеров А.В., Якимович С.И., Алексеев В.В. Кольчаточная таутомерия 3-незамещенных трифторметилсодержащих N-ацил-5-гидрокси-2-пиразолинов//Химия гетероцикл. соед.- 2014.- № 8.- С. 1201-1206.
3. Ekti S. Funga, Deniz Hiir. Microwave assisted synthesis of ferrocene amides // Inorg. Chem. Commun.- 2008.- V. 11. № 9.- P. 1027-1029.
4. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Алексеев В.В. Взаимодействие эфиров ацилпировиноградных кислот с гидразидами // Химия гетероцикл. соед.- 2013.- № 3.- С. 440-449.
5. Fyentealba Mauricio, Trujillo Alexsander, Hamon Jean-Rene, Carrillo David, Mansue Carolina. Sonthesis, characterization and crystal structure of the tridentate metalloligand former from monocodensation of ferrocenoylacetone and 1,2-phenylenediamine // J. Mol. Struct.- 2008.- 881, № 1-3.- P. 76-82.
6. Алексеев В.В., Ершов А.Ю., Черница Б.В., Дорошенко В.А. и др. Строение продуктов конденсации альдоз с гидразидами 2-гидрокси- и 2-меркаптобензойных кислот // Журн. орг. химии.- 2010.- Т.46.- № 6.- С.865-870.
7. Алексеев В.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Регионаправленность реакции эфиров ацилпировиноградных кислот / Сборник материалов Всерос. конф. с междунар. участием “Современные проблемы химической науки и образования”.- Чебоксары, Россия.- Изд-во Чуваш. ун-та.- 19-20 апреля 2012.- С. 10-11.

8. Гусев В.Ю., Радунев А.В., Богомазова Г.С., Бытуева Т.Д. Экстракция и комплексообразования меди(II) с N,N-диэтилгидразидом ундекановой кислоты // Журн. общ. химии.- 2008.- Т.78.- № 3.- С.385-392.
9. Доронин С.Ю., Чернова П.К., Бурмистрова А.А. Влияние мицеллярных нанореактивов ПАВ на реакции 2,4-динитрофенилгидразина с некоторыми альдегидами // Журн. общ. химии.- 2008.- Т.78.- № 5.- С.761-765.
10. Гуля А.П., Спыну С.Н., Цапков В.И., Пуарье Д. Сульфамидсодержащие координационные соединения 3d-элементов с бис-тиосемикарбазоном и бис-4-фенилтиосемикарбазоном 2,4-пентандиона // Журн. общ. химии.- 2008.- Т.78.- № 5.- С.841-847.
11. Самусь Н.М., Чумаков Ю.М., Цапков В.И., Богелли Г. и др. Координационные соединения кобальта, никеля, меди и цинка с бензоилгидразоном и тиосемикарбазоном 2-бром-3-фенилпропеналя // Журн. общ. химии.- 2009.- Т.79.- № 3.- С.439-445.
12. Семенов В.В., Черепенникова Н.Ф., Григорьев И.С., Клапишна Л.Г., и др. 3(3-триоксисилилпропил)пентан-2,4-дионаты европия, тербия и иттербия. Синтез и образование люминесцирующих золь-гель пленок // Коорд. химия.- 2007.- Т. 33.- № 1.- С. 70-80.
13. Chandra S., Gautam A., Tuagi M. Synthesis, structural characterization and antibacterial studies of a tetradentate macrocyclic ligand and its Co(II), Ni(II) and copper(II) complexes // Коорд. химия.- 2009.- Т. 35.- № 1.- С. 27-31.
14. Badwaik V.D., Desmukh R.D., Asvar A.S. Synthesis, spectral and biological studies of the same bivalent metal ion complexes with the tridentate schiff base ligand // Коорд. химия.- 2009.- Т. 35.- № 4.- С. 251-256.
15. Гуля А.П., Гынжу Д., Байрак Н.Н., Пуарье Д., Цапков В.И. Синтез, строение и свойства координационных соединений кобальта, никеля, меди и цинка с семикарбазоном 2-формилпиридина // Журн. общ. химии.- 2009.- Т.79.- № 7.- С.1142-1144.

16. Стариков А.Г., Миняев Р.М., Минкин В.И. Квантохимическое моделирование механизмов стереоизомеризации тетракоординационных комплексов Ni(II) // Журн. общ. химии.- 2009.- Т.79.- № 9.- С.1438-1446.

17. Фрейманис Я.Ф. Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енамино-тионов.- Рига.- Зинатне.- 1974.- 274 с.

18. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.В., Шаманин В.В. Строение продуктов конденсации альдегидов, кетонов и альдоз с гидразидом 3-меркаптопропионовой кислоты // Журн. орг. химии.- 2009.- Т. 45.- № 5.- С. 754-756.

19. Якимович С.И., Хрусталева В.А. Реакционная способность и механизмы органических реакций.- Л.: Изд. ЛГУ, 1974.- Вып. 2.- С. 239-266.

20. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β-дикарбонильных соединений // Вопросы физической органической химии.- Л.: Изд. ЛГУ, 1984.- Вып. 2.- С. 137-154.

21. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов метиловых эфиров 4-арил-2,4-диоксобутановых кислот // Журн. орг. химии.- 1981.- Т. 17.- Вып. 2.- С. 284-291.

22. Якимович С.И., Николаев В.Н., Куценко Э.Ю. Таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилацетона и бензоилуксусного альдегида // Журн. орг. химии.- 1983.- Т. 19.- № 11.- С. 2333-2339.

23. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов ароилуксусных альдегидов // Журн. орг. химии.- 1983.- Т. 19.- № 4.- С. 880-881.

24. Якимович С.И., Николаев В.Н., Зерова И.В. Таутомерия в ряду ацилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Журн. орг. химии.- 1986.- Т. 22.- № 2.- С. 286-292.

25. Filyakova V.I., Chizov D.L., Khmara E.F. Charushin V.N. Chelates of Fluoralkyl Containing Enaminoketones // Russ. J. of Gen.Chem.- 2010.- V. 80.- P. 190-201.

26. Кольцов А. И., Хейфец Г. М. Изучение кето-енольной таутомерии с помощью спектров ЯМР // Успехи химии.- 1971.- Т. 40.- С. 1646-1674.
27. Geraldес C. F. G. C., Barros M. T., Maycock C. D., Silva M. I. The Preferential Direction of Enolization of Some Asymmetric 1,3-Dicarbonyl Compounds in Solution: a Study by Multinuclear NMR Spectroscopy // J.Mol. Struct.- 1990.- V. 238.- P. 335-346.
28. Dutta R.L., Hossain M.M. Coordination chemistry of acyl, aroyl, heteroaroyl hydrazones and related ligands // J. Scient. Indust. Revs.- 1985.- V. 44.- № 12.- P. 635-674.
29. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны.- М.: Наука.- 1974.- 415 с.
30. Якимович С.И., Николаев В.Н., Афонина О.А. Таутомерия в ряду ароилгидразонов β -кетозэфиров // Журн. орг. химии.- 1979.- Т. 15.- Вып. 5.- С. 922-930.
31. Mohan M., Guota N.S., Kumar F., Kumar M. Synthesis, characterization and antitumor activity iron(II) and iron(III) complexes of 3- and 5-substituted salicylaldehyde benzoyl hydrazone // Inorg. Chim. Acta.- 1987.- V. 135 (B18).- № 3.- P. 167-177.
32. Якимович С.И., Зерова И.В. Таутомерия в ряду ацилгидразонов формилпинаколина // Журн. орг. химии.- 1991.- Т. 27.- Вып. 5.- С. 959–965.
33. Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений. Под ред. Р.Р. Костикова, Л.: изд-во Ленинградского госуниверситета.- 1990.- 156 с.
34. Умаров Б.Б., Ларин Г.М., Якимович С.И., Минин В.В., Парпиев Н.А. Синтез и спектры комплексов меди(II) на основе ароилгидразонв формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журн.- 1993.- № 3.- С. 12–14.
35. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук.- Ленинград.- ЛГУ.- 1988.- 415 с.

36. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиаацилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1990.- 407 с.

37. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.

38. Умаров Б.Б., Гайбуллаев Х.С., Парпиев Н.А. Комплексы переходных металлов с бензоилгидразоном бензоилуксусного альдегида // Доклады АН РУз.- 1994.- № 12.- С. 26-28.

39. Якимович С.И., Николаев В.Н., Блохтина С.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов алифатических β -дикарбонильных соединений. // Журн. орг. химии.- 1984.- Т. 20.- Вып. 7.- С. 1371-1378.

40. Якимович С.И., Зерова И.В. Таутомерия в ряду ацилгидразонов ацетилпинаколина. // Журн. орг. химии.- 1985.- Т.21 Вып. 12.- С.2493-2502.

41. Гайбуллаев Х.С., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Комплексы никеля(II) на основе ацил-, ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журнал.- 1994.- № 3.- С. 12-16.

42. Гайбуллаев Х.С., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Синтез и исследование координационных соединений меди(II) на основе замещенных бензоилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты / Тез. докл. II Респ. конф. молодых ученых и специалистов “Ўғит 95”.- Ташкент.- 16-17 января 1995.- С. 54.

43. Юсупов В.Г., Каримов З.Т., Умаров Б.Б., Ларин Г.М., Минин В.В., Парпиев Н.А. Изучение методом ЭПР гомо- и гетеробиядерных комплексов меди(II) и никеля(II) на основе гидразонов на *орто*-оксиацетофенона и дигидразидов кислот / Тез. докл. Совещания “Физические методы в координационной химии”.- Кишинёв.- 1990.- С. 184.

44. Умаров Б.Б., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А., Ларин Г.М., Минин В.В. Гетеробиядерные комплексы никеля(II) и меди(II) на основе бис-5-оксипиразолинов и их аддуктообразование с пиридином / Тез. докл. Всесоюзн. Совещания по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений.- Ростов-на-Дону.- 1987.- С. 214.

45. Holberg B. Benzoyl- och thiobenzoyl thioglykoleyror same thiobenzhydrazide // Ark. Keme.- 1943.- Bd. 17A.- № 23.- S. 1–10.

46. Kier A. On carboxymethyl dithiophenylacetate and its reaction with amines, aminoacids and peptides. // Acta. Chem. Scand.- 1952.- V. 6.- № 2.- P. 327–332.

47. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты/ “Юқори малакали кадрлар тайёрлашнинг долзарб муаммолари ” илмий-амалий анжуман материаллари.- БухДУ.- Бухоро, 11-12 марта 2016 года, С.159-162

48. Флегонтов С.А., Титова З.С., Столяров А.П., Бузыкин В.И., Китаев Ю.П. Строение ароилгидразонов, содержащих внутримолекулярную водородную связь. // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1979.- № 5.- С. 1014-1019.

49. Кучкорова Р.Р. Комплексные соединения никеля, меди и цинка с производными фторированных β-дикетонов: Дис. ... канд.хим.наук.- Т.: НУУ имени М. Улугбека.- 2007.- 140 с.

50. Пакальнис В.В., Зерова И.В., Якимович С.И., Алексеев В.В. Взаимодействие ароил- и гетероароилтрифторацетонов с тиобензоилгидразином // Химия гетероцикл. соед.- 2008.- № 5.- С. 765-775.

51. Пакальнис В.В., Зерова И.В., Якимович С.И. Взаимодействие ароил- и гетароилтрифторацетонов с ацилгидразинами // Журн.общ. химии.- 2007.- Т. 77.- № 10.- С. 1665-1676.

52. Zelenin K.N., Yakimovitch S.I. 5-Hydroxy-4,5-dihydropirazoles // Targets in heterocyclic systems. Chemistry and properties. J. Italian Society of Chemistry.- 1998.- V. 2.- P. 207-231.

53. Agrawal A., Sharma K.M., Prasad R.N. Synthesis and spectral studies of mixed ligand complexes of Co(II) with 5-nitrosalicylaldehyde and β -diketones, hydroxyaryl aldehydes or ketones // Pol. J. Chem.- 2007.- 81.- N 12.- P. 2081-2087.

54. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Ершов А.Ю., Лагода И.В. Гетероциклы на основе ароилуксусных альдегидов и SH-содержащих гидразидов // Журн.орг. химии.- 2009.- Т.45.- № 2.- С. 295-300.

55. Пакальнис В.А. Взаимодействие перфторалкилсодержащих 1,3-дикетонов с ацилгидразинами: регионаправленность и таутомерия продуктов конденсации. Дис. ... канд.хим.наук. Санкт-Петербург, СПбГУ. 2009. 170 с.

56. Kirill N. Zelenin, Stanislav I. Yakimovich. 5-Hydroxy-4,5-Dihydropyrazoles. Targets in heterocyclic systems, Chemistry and Properties, V. 2.- 1998.- P. 207-231.

57. Rogers M. T., Burdett J. L. Keto-Enol Tautomerism in β -Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // Can. J. Chem.- 1965.- V. 43.- P. 1516-1526.

58. Шульгин В.Ф., Обух А.И., Конник О.В., Русанов Э.Б., Минин В.В. Трехъядерные соединения меди (II) с диацилгидразинами предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты // Журн. неорг. химии.- 2010.- Т. 55.- Вып. 10.- С. 1656–1659.

59. Каримов З.Т. Координационные соединения 3-металлов с основаниями Шиффа и гидразонами.- Дис. ... канд. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1994.- 111 с.

60. Парпиев Н.А., Юсупов С.И., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами.- Ташкент.- Фан.- 1988.- 161 с.

61. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Перфторалкилли β -дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари.- Тошкент.- “DIZAYN-PRESS” МЧЖ нашриёти.- 2013.- 340 б.

62. Ревенко М.Д., Симонов Ю.А., Дука Г.Г., Боурош П.Н. и др. Амбидентность и реакционная способность s- метилизотиосемикарбазона салицилового альдегида в комплексах палладия(II) // Коорд. химия.- 2009.- Т.54.- № 5.- С. 756-765.

63. Dutta R.L., Pal A.K. Abstraction and retention of vanadyl-oxygen bond in reaction of bis(acetylacetonato) oxovanadium(IV) with some hydrazine ligands // Ind. J. Chem.- 1982.- Vol. 21A.- № 12.- P. 1130-1131.

64. Malic W.U., Dua P.N. Polarographic studies on the reduction of ethyl 2,3-dioxobutyrate-2-arylhydrazono-3-semicarbazones // Ind. J. Chem.- 1982.- Vol. 21A.- № 11.- P. 1083-1086.

65. Staphanidou-Staphanaton J. Oxidation of bis-aryldiazones of 3,3-dimethylpentane-2,4-dione and thermal decomposition of the oxidation products(1) // J. Heterocycl. Chem.- 1983.- Vol. 20.- № 4.- P. 845-852.

66. Зеленин К.Н., Малов М.Ю., Бежан И.П., Хрусталеv В.А., Якимович С.И. Структура бис(ацилгидразонов) 1,3-диоксосоединений // Химия гетероцикл. соед.- 1985.- № 6.- С. 854-855.

67. Зеленин К.Н., Ершов А.Ю., Бежан И.П., Хрусталеv В.А., Якимович С.И. 5-Гидразино-2-изоксазолины // Химия гетероцикл. соед.- 1985.- № 6.- С. 855-856.

68. Зеленин К.Н., Малов М.Ю., Бежан И.П., Хрусталеv В.А., Якимович С.И. Кольчато-кольчатая таутомерия 1-ацил-5-ацилгидразино-2-пиразолинов // Химия гетероцикл. соед.- 1985.- № 7.- С. 1000-1001.

69. Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Бежан И.П., Ершов А.Ю. и др. Таутомерия 5-тиоацилгидразиноизоксазолин-2,5-(2-оксииминокронил)-1,3,4-тиадиазолин-2 // Химия гетероцикл. соед.- 1985.- № 7.- С. 1001-1002.

70. Зеленин К.Н., Томчин А.Б., Солод О.В., Малов М.Ю. 1-Тиокарбамоил-5-окси-и 5-тиосемикарбазидо-2-пиразолины // Химия гетероцикл. соедин.- 1986.- № 1.- С. 128.

71. Якимович С.И., Зерова И.В. Таутомерия в ряду ацилгидразонов ацетилацетона и α -аллилирования β -дикетонов. // Журн. орг. химии.- 1987.- Т.23 № 7.- С.1433-1440.

72. Lyga J. W., Henrie R.N., Meier G. A., Creekmore R. W., Patera R. M. 'Through- Space' Hydrogen-Fluorine, Carbon-Fluorine and Fluorine-Fluorine Spin-Spin Coupling in 2-Phenyl-1,3-alkyl-4,5,6,7-tetrahydroindazoles // Magn. Reson. Chem, -1993. - V. 31. - P. 323-328.

73. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., 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.

74. Алексеев В.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Регионаправленность реакции эфиров ацилпировиноградных кислот / Сборник материалов Всерос. конф. с междунар. участием “Современные проблемы химической науки и образования”.- Чебоксары, Россия.- Изд-во Чуваш. ун-та.- 19-20 апреля 2012.- С. 10-11.

75. Муковоз П.П., Тарасова В.А., Козьминых В.О. Синтез и особенности строения метиловых эфиров 3,4,6-триоксоалкановых кислот // Журн. орг. химии.- 2014.- Т.50.- Вып. 11.- С.1698-1700.

76. Малышева Н.И., Ткачева Т.А. Получение натрия-енолятов этилового эфира 2-гидрокси-4-оксо-4-метил- и этил-2-бутеновой кислоты и их комплексы с катионами кобальта и никеля / Сборник материалов II Всерос. конф. с междунар. участием “Химия и химическое образование XXI века”.- Санкт-Петербург, Россия.- Изд-во РГПУ 19-20 апреля 2012.- С. 111.

77. Алексеев В.В., Ершов А.Ю., Черница Б.В., Дорошенко В.А., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.А., Шаманин В.В. Строение продуктов конденсации альдоз с гидразидами 2-гидрокси- и 2-меркаптобензойных кислот // Журн. орг. химии.- 2010.- Т.46.- Вып. 6.- С.865-870.

78. Алексеев В.В., Зеров А.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И. Взаимодействие ароилуксусных альдегидов с гидразидом 2-аминобензойной кислоты / Тез. докл. Третьей Всерос. научной конф. с междунар. участием “Успехи синтеза и комплексообразования”.- Москва, Россия.- РУДН.- 21-25 апреля 2014.- С.102.

79. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Пакальнис В.А., Зеров И.В., Добродумов А.В., Шаманин В.В. Таутомерия и конфигурационная изомерия меркаптоацетилгидразонов алифатических и ароматических альдегидов // Журн. орг. химии.- 2009.- Т.45.- Вып. 5.- С.678-684.

80. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф. Парпиев Н.А. Синтез и исследование *пара*-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты / Тезисы Респ. научно-техн. конф. “Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли.”- НавГГИ, Навои.- 14-15 июня 2012.- С. 349-350

81. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Ниязхонов Т., Мардонов У.М., Рахматов Ш.Б., Парпиев Н.А. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты / Тезисы Респ. научно-техн. конф. “Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли.”- НавГГИ, Навои.- 14-15 июня 2012.- С. 350-351.

82. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B., Pakal'nis V.V., Aleksandrov G., Niyazkhanov T.N., Sevinchov N.G., Parpiev N.A. Nickel(II) Complexes Based on Products of Condensation of Aroyl(perfluoroacyl)methanes with Benzoyl-

hydrazine // Russian Journal of Coordination Chemistry.- 2011.- Vol. 37.- №. 4.- P. 275-280.

83. Умаров Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., и др. Кристаллическая структура бензоилгидразонов 2-полифторацилциклоалканов // Материалы VII Международного Симпозиума “Фундаментальные и прикладные проблемы науки”.- 11-13 сентября 2012.- г. Миасс Челябинской обл. М.: РАН.- 2012.- Т. 3.- С. 23-32.

84. Якимович С.И. Каюкова Л.А., Ержанов К.Б. Ацилирование азотистых производных карбонильных соединений.- Алма-Ата.- Наука.- 1985.- 184 с.

85. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Пакальнис В.А., Шаманин В.В. Кольчато-цепная таутомерия продукта конденсации ацетона с гидразидом тиосалициловой кислоты // Журн. орг. химии.- 2007.- Т.43.- Вып. 11.- С. 1742.

86. Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.А., Взаимодействие 3-этоксиметилиденпентан-2,4-диона и этилового эфира 2-этоксиметилиден-2-оксобутановой кислоты с бензоилгидразином // Журн. орг. химии.- 2008.- Т.44.- Вып. 4.- С. 625-627.

87. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.А., Шаманин В.В. Строение продуктов конденсации альдегидов, кетонов и альдоз с гидразидом 3-меркаптопропионовой кислоты // Журн. орг. химии.- 2009.- Т.45.- Вып. 10.- С. 1503-1511.

88. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахманов С. Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // Фундаментальные и прикладные проблемы исследования: проблемы и результаты.- Сборник материалов XVIII Международной научно-практической конференции.- город Новосибирск.- 27 февраля 2015 года.- С. 151–171 (раздел монографии). Центр развития научного сотрудничества (ЦРНС).

89. Севинчов Н.Г. Комплексные соединения никеля, цинка, ванадила и меди с производными бис-β-дикетонов. Дис ... канд.хим.наук.- Т.: НУУЗ.- 2011.- 133 с.

90. Левченков С.И., Коган В.А., Луков В.В., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. Физико-химическое исследование комплексов меди(II) с бинуклеирующими лигандами – продуктами конденсации 2,6-диформил-4R-фенолов с гетероароматическими и фосфорилированными производными гидразина. // Журнал неорг. химии.- 1993- Т. 37.- №. 10.- С. 1687-1693.

91. Тошев М.Т., Умаров Б.Б., Саидов С.О., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе 4(N,N-диметил)-аминобензоилгидразона метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Доклады АН РУз.- 1992.- № 8-9.- С. 56-58.

92. Sacconi L., Fox M.R., Orioli J.L., Lingafelter E.C. The crystal structure of bis (N-isopropylsalicylaldiminato)nickel(II). // Acta Crystallogr.- 1964.- V. 178.- № 9.- P. 1159-1166.

93. Phadtare S.K., Kamat S.K., Panse G.T. Synthesis of pyrazolone qunazolone derivatives from aromatic acid hydrazide ethyl acetoacetate // Ind. J. Chem. 1980.- Vol. 19B.- № 3.- P. 212-213.

94. Phadtare S.K., Kamat S.K., Panse G.T. Synthesis of pyrazole, qunoline and qunazoline derivatives: Part 1.- reactions of aminobenzoic acid methyl ester and its hydrazide with ethyl acetoacetate and diethyl malonate // Ind. J. Chem. 1983.- Vol. 22B.- № 5.- P. 496-498.

95. Issa R.M., Iskander M.F., El-Shazly M.F. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. II. Complexes of isopropylidene benzoic hydrazide and isopropylidene salicylichydrazide.// Z. Anorg. Allgem. Chem.- 1967.- Bd 354.- S. 98.

96. Насирдинов С.Д., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Изучение комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами ацетоуксусного эфира в

растворах./ Тезисы докл. XIV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений.- Иваново.- 1981.- С. 460.

97. Насирдинов С.Д., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Исследование комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами ацетоуксусного эфира в растворах. // Коорд. химия.- 1981.- Т. 7.- № 3.- С. 400-408.

98. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. Кетоальдегид ва кетоэфирларнинг хосилалари ва комплекслари / Материалы I Респ. конф. с международным участием “Зеленая химия в интересах устойчивого развития”.- СамГУ, Самарканд.- 26-28 марта 2012.- С. 242-243.

99. Кереселидзе Д.А., Заркуа Т.Ш., Кикалишвили Т.Д., Чургулия Э.Д., Макаридзе М.С. Некоторые новые представления о механизме таутомерных превращений // Успехи химии.- Москва, 2002.- Т. 71.- № 12.- С. 1120-1131.

100. Kazumasa Funabiki, Tokuya Komeda, Yasuhiro Kubota, Masaki Matsui. Brönsted acid ionic liquid-catalyzed direct benzylation, allylation and propargylation of 1,3-dicarbonyl compounds with alcohols as well as one-pot synthesis of 4H-chromenes // Tetrahedron. 65 (2009) 7457-7463.

101. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Строение и таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида. / Материалы Респ. научно-прак. конференции “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане” НУУз.- Ташкент.- 24-25 ноября 2014.- С. 99-101.

102. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов. / Материалы Респ. научно-прак. конференции “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане” НУУз.- Ташкент.- 24-25 ноября 2014.- С. 130-131.

103. Севинчов Н.Г., Умаров Б. Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А., Талипов С.А., Парпиев Н.А. Реакция необычной конденсации ацетоуксусного эфира с бензальдегидом и тиосемикарбазидом. / Материалы Респ. научно-прак.

конференции “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане” НУУз.- Ташкент.- 24-25 ноября 2014.- С. 162-163.

104. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и спектры ПМР ароилгидразонов эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. / Материалы конф. Молодых ученых “Актуальные проблемы химии природных соединений”, посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова, ИХРВ им. акад. С.Ю.Юнусова.- Ташкент.- 12 марта 2015.- С. 206.

105. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Синтез и строение ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида. / Материалы конф. Молодых ученых “Актуальные проблемы химии природных соединений”, посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова, ИХРВ им. акад. С.Ю.Юнусова.- Ташкент.- 12 марта 2015.- С. 207.

106. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А., Александров Г.Г. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов. // Коорд. химия.- Москва.- 2014.- Т. 40.- № 7.- С. 415-418.

107. Селиванов С.И. Изучение механизма реакции 1,3-дикетонов с гидразинами методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения в проточной жидкости.: Автореф. дис.... канд.хим.наук.— Л.: ЛГУ. 1982. — 17 с.

108. Якимович С.И., Зерова И.В. Таутомерия в ряду ацилгидразонов ацетилацетона и α -аллилирования β -дикетонов. // Журн. орг. химии.- 1987.- Т.23.- Вып. 7.- С.1433-1440.

109. Флегонтов С.А., Титова З.С., Бузыкин В.И., Китаев Ю.П. Исследование строения никотиноил- и изоникотиноилгидразонов ароматических альдегидов и ароилгидразонов с внутримолекулярной водородной связью // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1977.- № 2.- С. 335-339.

110. Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю., Васильченко И.С., Анпилова Е.Л., Гарновский А.Д. Различные типы металлокомплексов на

основе хелатообразующих β -дикетоноров и их структурных аналогов // Успехи химии.- 2008.- Т.73.- № 8.- С. 797-813.

111. Алиев З.Г., Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д., Кривенко А.П. Конденсация 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона с бензальдегидом // Журн.орг. химии.- Санкт-Петербург.- 2006.- Т. 42.- № 9.- С. 1425-1426.

112. Гейн В.Л., Левиндовский Е.Б., Носова Н.Я., Викрин М.И., Кривенько А.П., Алиев З.Г. Синтез 4-гидроксид-N,N,N',N' 4-пентаметил-6-оксо-2-фенил-1,3-циклогександикарбоксамида // Журн. орг. химии.- Санкт-Петербург.- 2007.- Т. 43.- № 7.- С. 1101-1102.

113. Прядеина М.В., Кузиева О.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Взаимодействие фторсодержащих 3-оксоэфиров с бензальдегидом // Журн. орг. химии.- Санкт-Петербург, 2002.- Т. 38.- № 2.- С. 244-252.

114. Якимович С.И., Зерова И.В., Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Мульти-таутомерные равновесия тиобензоилгидразонов 1,3-дикетоноров / Сборник научных трудов 4го Международного симпозиума по химии фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи”. 26–31 мая 2002.- Санкт-Петербург.- С. 293.

115. Якимович С.И., Зерова И.В., Гаврилова Н.Н. Таутомерия в ряду диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов // Журн. орг. химии.- 1978.- Т. 14.- № 2.- С. 266–274.

116. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина. // БухДУ илмий ахбороти.- Бухоро.- 2015 йил.- № 1.- 22-28 бетлар.

117. Парпиев Н.А., Гайбуллаев Х.С., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Абдурахмонов С.Ф., Минин В.В. Комплексные соединения меди(II) на основе продукта конденсации бензоилацетона с дигидразидом субериновой кислоты // Доклады АН РУз.- 2015.- № 5.- С. 28-32.

118. Турсунов М.А, Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Строение и таутомерия в ряду ацилгидразонов

бензоилуксусного альдегида / Материалы Респ. конф. “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане”.- НУУз. Ташкент. 24-25 ноября 2014.- С. 99-100

119. Турсунов М.А, Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов / Материалы Респ. конф. “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане”.- НУУз. Ташкент. 24-25 ноября 2014.- С. 130-131.

120. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. Координационные соединения меди(II) с бис-(салицилиден) гидразонами дикарбоновых кислот // Коорд. химия.- 1998.- Т.24.- № 3.- С. 222-227.

121. Турсунов М.А. Комплексы никеля(II) и цинка(II) ацилгидразонами β -кетоальдегидов. Материалы IX Международная научно-практическая интернет-конференция "Актуальные научные исследования в современном мире". Выпуск №9.- Часть №4.- Переяслав-Хмельницкий. Украина. - 26-27 января 2016 г. С. 117-119.

122. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. ПМР спектр и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Материалы международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы отраслей химической технологии”. Часть №3. - БухИТИ. –Бухара. – 10-12 ноября 2015.- С. 237-239.

123. Турсунов М.А. Строение комплексов меди(II) с ацилгидразонами β -кетоальдегидов. Материалы IX Международная научно-практическая интернет-конференция "Актуальные научные исследования в современном мире". Выпуск №9.- Часть №4.- Переяслав-Хмельницкий. Украина. - 26-27 января 2016 г. С. 114-116.

124. Lorenzini C., Pellizi G., Predieri G. Investigation into Aroylhydrazones as chelating agents. Part 3. Syntesis and Spectroscopic Characterization of

complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with 2,6-diacetylpyridine bis(benzoylhydrazone) and X-ray structure of aquachloro[2,6-diacetylpyridine bis(benzoylhydrazone)] manganese(II) chloride // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983.- № 4.- P. 721–727.

125. Patil S., Kontak V.N., Sen D.V. Some ferrocenyl aroyl hydrazones and their copper(II) complexes // Inorg. Chim. Acta.- 1982.- Vol. 63.- № 2.- P. 261–266.

126. Aggarwal R.C., Singh N.K., Singh R.P. Synthesis and structural studies of some first row Transition metal complexes of salicylidene ethyl carbazate // J. Ind. Chem. Soc.- 1983.- Vol.60.- № 8.- P.789–791.

127. Maurva P.L., Dube C.P., Agarwala B.V. Spectral studies of polymeric metal complexes with Schiff bases of terephthalaldehyde and hydrazides // J. Ind. Chem. Soc.- 1982.- Vol.59.- № 11/12.- P. 1400–1402.

128. Narang K.K., Dubey R.M. Glyoxal-aroyl hydrazone (schiff base) complexes of nickel(II), copper(II), zinc(II) // Ind. J. Chem. 1982.- Vol. 21 A.- № 8.- P.830–832.

129. Akbar-Ali M., Bose R.N. Transition Metal complexes of furfural and benzyl schiff bases derived from S-benzylthiocarbazate // Polyhedron.- 1984.- Vol. 3.- N 5.- P 517-522.

130. Uda M., Kubota S. Ping-chain tautomerism of aldehyde N-metilated semicarbazones // J. Heterocycl. Chem.- 1978.- Vol. 15.- № 5.- P. 807–812.

131. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- Москва.- Химия.- 1985.- С. 72–107.

132. Умаров Б.Б. Ядро магнит резонанс спектроскопияси.- Кимё мутахассислиги талабалари учун ўқув қўлланма.- Бухоро.- БухДУ босмахонаси.- 84 б.

133. Uda M., Kubota S. Ping-chain tautomerism of acetone N-metilated thiosemicarbazones // J. Heterocycl. Chem.- 1979.- Vol. 16.- № 6.- P. 1273–1276.

134. Нейковский С.И. Комплексные соединения кадмия с диамид-4-амино-1,2,4-триазолдипропионовой и диамид-2-амино-1,3,4-триазолдипропионовой кислотами // Журн.неорг.химии.- 1996.- Т. 41.- № 9.- С. 1508-1510.
135. Patil S.A., Badiger B.M., Kulkarni V.N. Magnetic and spektral properties of nickel(II) complexes of ligands containing O,N and S donor atoms // Transit Metal. Chem. 1983.- Vol. 8.- N 4.- P. 238-240.
136. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. Координационные соединения меди(II) с бис-(салицилиден)гидразонами дикарбоновых кислот.- // Коорд. химия.- 1998.- Т. 24.- № 3.- С. 222-227.
137. Минбаев Б.У., Яшнова Н.И. Физико-химические свойства шиффовых оснований.- Справочник.- Алма-Ата.- Наука.- 1990.- 232 с.
138. Silverstein R.M., Bassler G.C., Morill T.C. Spectrometric indification of organic compounds.- New York.- 1981.- 442 p.
139. Chosh S.P., Mishra L.K. Complexes of Co(II), Cu(II) and Hg(II) with 2(21-pyridil) imidazoline // Indian. Chem. Soc.- 1983.- V. 60.- N 5.- P 607-608.
140. Shashikala N., Gowda N.M., Reddy G.K.N. Studies of nickel(II), palladium(II) complexes with 2-substuted benzimidazole // Indian. Chem. Soc.- 1985.- V. 62.- N 12.- P 928-932.
141. Воронков В.К., Гарновский А.Д., Перциков Б.З. Исследование комплексообразования 1-метил-2-аминобензимидазолов с Co(II) и Zn(II) методом ЯМР ^{13}C и ^1H // Коорд. химия.- 1986.- Т. 12.- № 9.- С. 1244-1247.
142. Mahapatra B. Birin, Raval K. Mukesh. Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cd(II) and Hg(II) with tridentate ONN donor Schiff bases // Ind. Jornal of Chem.- 1989.- V. 28A.- N 5.- P. 434-436.
143. Mahapatra B. Birin, Panda Debendra. Cobalt(II), Copper(II) and Zinc(II) complexes of tridentate ONN donor Schiff bases derived from 2-amino-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole // Ind. Jornal of Chem.- 1984.- V. 23A.- N 4.- P. 256-257.
144. Sandstrom J. Recent advances in the chemistry of 1,3,4-thiadiazoles // Advances in Heterocyclic Chemistry.- 1969.- V. 9.- P. 165-177.

145. М.А. Турсунов β -кетоальдегидлар ацилгидразонлари Cu(II) комплекс бирикмаларининг тузилишини ўрганиш. Ученый XXI века.- международный научный журнал.- 424002, Россия, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, № 2-1 (15), февраль 2016 г.- С. 3-7.

146. Еремин К.И., Голованов А.В., Крутиков В.И., Лаврентьев А.Н. Синтез некоторых азометиновых производных на основе 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазола // Журн. общ. химии.- Санкт-Петербург.- 1997.- Т. 67.- № 1.- С. 144-146.

147. Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфильда.- М.: Мир.- 1965.- Т. 7.- С. 448-478.

148. Хусенов К.Ш. Комплексные соединения некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-тиадиазолов и салицилальдиминов. Дис ... канд. хим. наук.- Т.: ИУ АН РУз.- 1998.- 164 с.

149. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир, 1991.- 505 с.

150. Худояров А.Б., Шарипов Х.Т., Юсупов В.Г. Синтез и предварительные данные о структуре соединения $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{NNCOC}_6\text{H}_5)\text{CHCO}-(\text{CH}_3)_3]\cdot\text{PPh}_3$ // Коорд. химия.- 1984.- Т. 10.- № 3.- С. 419-420.

151. Тошев М.Т., Умаров Б.Б., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А., Александров Г.Г., Касымов С.К. Темплатный синтез и кристаллическая структура биядерного комплекса никеля(II) на основе продукта конденсации ацетилацетона с дигидразидом малоновой кислоты // Коорд. химия.- 1984.- Т. 16.- № 3.- С. 403-407.

152. Тошев М.Т. Особенности структурной химии координационных соединений с S-,O-,N-содержащими полидентатными органическими лигандами. Дис. ... докт. хим. наук. Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1990.

153. Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Саидов С.О. Якимович С.И., Дустов Х.Б., Зерова И.В., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе продукта конденсации метилового эфира 5,5-

диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с бензоилгидразидом. // Коорд. химия.- М.: 1992.- Т. 18.- № 9.- С. 980-984.

154. Тошев М.Т., Дустов Х.Б. Саидов С.О., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Зерова И.В. Синтез и кристаллическая структура бензоилгидразона трифторацетилаcetона и комплекса никеля(II) на его основе. // Коорд. химия.- М.: 1992.- Т. 18.- № 12.- С. 1184-1190.

155. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами.- Ташкент.- Фан.- 1994.- 266 с.

156. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. и др. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // Тезисы докладов III Международной конференции по молекулярной спектроскопии Самарканд. - СамГУ 29-31 мая 2006 .- С. 105–106.

157. Гайбуллаев Х.С., Пумпор К.Б., Якимович С., Зерова И.В., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном 2-трифторацетилциклогексанона. / Тезисы докл. III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхотронного излучений нейтронов и электронов “РСНЭ-2001” М.: ИК РАН.- 21-25 мая 2001.- С 58.

158. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. Физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990. 112 с.

159. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов Қ.Ғ. β-кетогидразонлар ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилиши // БухДУ илмий ахборотлари.- 2014.- № 1.- 11-15 бетлар

160. K.G. Avezov, B.B. Umarov, S.A. Talipov, R.J. Kunafiev and B.Y. Ibragimov. (5-Hydroxy-3-methyl-5-trifluoromethyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl)-(2-hydroxyphenyl)-methanone IUCrData.- 2016.- № 3.- P 1-3.

161. Тошев М.Т., Умаров Б.Б., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А.,

Александров Г.Г., Касымов С.К. Темплатный синтез и кристаллическая структура биядерного комплекса никеля(II) на основе продукта конденсации ацетилацетона с дигидразидом малоновой кислоты. Коорд. химия.- М.: 1990.- Т. 16.- № 3.- С. 403-407.

162. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B., Pakal'nis V.V., Aleksandrov G.G., Niyazkhanov T.N., Sevinchov N.G., Parpiev N.A. Nickel(II) Complexes Based on Products of Condensation of Aroyl(perfluoroacyl)methanes with benzoylhydrazine // Russian Journal of Coordination Chemistry.- 2011.- Vol. 37.- №. 4.- P. 275-280.

163. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Адизов Н.Н. Синтез и таутомерия бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов. / Акад. С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган ёш олимлар илмий анжуманининг дастури ва маърузаларининг қисқа мазмуни.- Ташкент.- ИХРВ АН РЎз.- 2005 йил 18 март.- 19-бет

164. Умаров ББ., Турсунов М.А., Авезов Қ.Ғ. β-кетоальдегидлар ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилиши // БухДУ илмий ахборотлари. 2014.- № 1.- 11-15 бетлар.

165. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка(II) с ацилгидразонами β-кетоальдегидов / Материалы Респ. научно-практ. конф. “Актуальные проблемы химической технологии”.- БухИТИ.-Бухара.- 8–9 апреля 2014.- С. 34–36.

166. Насирдинов С.Д., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Исследование комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами ацетоуксусного эфира в растворах. // Коорд. химия.- 1981.- Т. 7.- № 3.- С. 400-408.

167. Ларин Г.М., Мусаев З.М., Ходжаев О.Ф., Насирдинов С.Д., Минин В.В., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ариолгидразонами моно- и β-дикарбонильных соединений. // Коорд. химия.- 1982.- Т. 8.- № 10.- С. 1329-1333.

168. Умаров Б.Б., Ишанходжаева М.М., Хусенов К.Ш., Парпиев Н.А., Талипов С.А., Ибрагимов Б.Т. Синтез и кристаллическая структура продукта смешанной конденсации 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазола с салициловым альдегидом и ацетилацетоном // ЖОрХ.- 1999.- Т. 35.- № 4.- С. 624-627.

169. Мардонов У.М., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Минин В.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и ЭПР спектроскопия комплексов меди(II) и ванадила (II) с бензоилгидразонами 2-трифторацетилциклоалканон-ов. / Тез. Докл. XXII Межд. Чугаевской конф. по координационной химии.- Кишинёв.- 20-24 июня 2005.- С. 426-427

170. Ларин Г.М. Делокализация электронов в координационных соединениях // Коорд. химия.- 1992.- Т. 18.- № 7.- С. 699-728.

171. Ларин Г.М. Комплексообразование в растворах ВКС меди(II) с донорными основаниями // Коорд. химия.- 1993.- Т. 19.- № 12.- С. 91-110.

172. Ларин Г.М. Изучение методом ЭПР строения комплексных соединений переходных металлов. Дис. ... докт. хим. наук.- М.: ИОНХ РАН.- 1974.

173. Тошев М.Т., Умаров Б.Б., Саидов С.О., Дустов Х.Б. и др. Кристаллическая структура комплексов Ni(II) на основе 4-(N,N-диметил)-аминобензоилгидразона метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Доклады АН РУз.- 1992.- № 8-9.- С. 56-58.

174. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. ва бошқалар. Ҳалкали кетонлар бензоилгидразонлари билан Cu(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши. / “Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси” Респ. илмий-амалий конф. тезислари тўплами.- 2002 йил 28-29 ноябрь.- Тошкент.- 61 б.

175. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллохимия ацилгидразонов перфторацетилциклоалканон-ов и их комплексов / “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари”

Респ. илмий-амалий конф. материаллари.- Т.: ЎзМУ.- 2011 йил 13-14 сентябрь, 23-26 бетлар.

176. Раманов Д.Е., Васильев Н.В., Лямин А.И., Ивановская И.П., Осин Н.С. Синтез фторсодержащих тетракетонов и дикетозэфиров и люминесцентно-спектральные свойства их комплексов с ионами лантаноидов // Изв. АН, Сер. Хим.- Москва, 2006.- № 2.- С. 269-273.

177. Nelulidjik., Renkema W.E., A.M. Van Herk, Stam C.H. Amine 1-(2-hydroxyphenyl)-3,5-diphenylformazonato nickel(II), Ni(C₅H₅N₂O₂)-(NH) and 1-(2-hydroxyphenyl)-5-phenyl-3-(p-tolyl)formazonato-(pyridine)nickel(II), Ni(C₅H₅N-C₂₀H₁₆N₄O) // Acta Cryst.- 1983.- С. 390.- N 11.- P. 1536-1538.

178. Frasson E., Panattoni C., Sacconi L. Studies in coordination chemistry. V. Structure of the diamagnetic bis(N-methylsalicylaldimine)nickel(II) complex // J. Phys. Chem. 1959.- V. 63/- N 11.- P. 1908-1911.

179. Школьникова А.М., Шугам Е.А. Кристаллические данные о внутрикомплексных соединениях N-замещенных производных салицилал-имина. 2. Салицилалкилиминаты меди и никеля // Журн. структ. химии.- 1964.- Т. 5.- № 4.- С. 590-593.

180. Александров Г.Г., Соболев Ю.Н., Нехаев А.И., Тошев М.Т., Дустов Х.Б., Наметкин Н.С., Тюрин В.Д. Реакции Fe₂-μ-(o-C₆H₄CHN-C₆H₅)(CO)₆ с трифенилфосфином и кристаллическая структура Fe₂-μ-(o-C₆H₄CHN-C₆H₅)PPh₃·(CO)₅ // Известия АН СССР. Сер. хим.- 1986.- № 11.- С. 2534-2538.

181. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кузиева З.Э., Умаров Б.Б. Синтез и исследование строения комплексов меди(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений. / Ижодкор ёшлар ва фан-техника тараққиёти Бухоро вилоят илмий-назарий анжумани илмий маърузалари ва мақолалари тўплами.- Бухоро.- БухДУ.- 2003 йил 13-15 март.- 85-88 бетлар.

182. Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А., Мардонов У.М., Авезов К.Г., Кузиева З.Э., Кучкорова Р.Р. Синтез комплексных соединений

никеля(II) и меди(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений.
// Узб.хим.журнал.- 2004.- № 3 .- С. 32-37.

183. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений.- Москва.- Наука.- 1993.- 400 с.

184. Aggarwal R.C., Rao T.R. Synthesis and structural studies of some first row transition metal complexes of acetone isonicotinoyl hydrazone.// J. Inorg. Nucl. Chem.- 1978.- V. 40.- № 1.- P. 171-174.

185. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений.- Л.: Химия.- 1976.- С. 07.

186. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.- М.: Мир.- 1969.- Т.3.

187. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии.- Москва.- Мир.- 2003.- 683. с.

188. Драго Р. Физические методы в неорганической химии.- М.: Мир.- 1967.- 464 с.

189. Яцимирский К.Б. Происхождение спектров поглощения комплексных соединений в видимой и ультрафиолетовой области. В кн.: "Спектроскопические методы в химии комплексных соединений".- Л.: Химия.- 1964.- С. 24.

190. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds.// Coord. Chem. Revs.- 1971.- V. 7.- № 1.- P. 81-128.

191. Dessy G., Fares V., Scarmuzza L., Tomlinson A.G. Complexes with sulphur and selenium donor ligands. Part 8. Some 4-phenylthiosemicarbazones complexes of cobalt(II) and the crystal structure of bis(acetone 4-phenylthiosemicarbazone) cobalt(II) bromide (Green form).// J. Chem. Soc. Dalton Trans.- 1978.- P. 1549-1554.

192. Everett G.W., Holm R.H. The synthesis and proton resonance study of the solution equilibrium of bis (β -ketonamino)nickel(II) complexes.// J. Am. Chem. Soc.- 1965.- V. 87.- № 10.- P. 2117-2127.

193. Yamada S., Nishikawa H., Yoshida E. Nickel(II) and copper(II) complexes of β -ketoamides derived from β -diketones and aromatic amines.// Bull. Chem. Soc. J.- 1966.- V.39.- № 5.- P. 994-1002.

194. Троепольская Т.В., Мунин Е.Н., Титова З.С., Китаев Ю.П. Синтез и структура хелатов ароил- и ацилгидразонов ароматических альдегидов с ионами переходных металлов.// Изв. АН. СССР. Сер. хим.- 1978.- № 4.- С.1014-1019.

195. Севинчова Д.Н., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка(II) с ацилгидразонами β -кетоальдегидов. / Ёш олимлар ва талабаларнинг “XXI аср – интеллектуал авлод асри” шиори остида ҳудудий илмий-амалий анжуман тўплами.- БухГУ.- Бухоро.- 2013 йил, 18-19 июнь.- 223-225 бетлар

196. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Строение комплексов меди(II) с ацилгидразонами β -кетоальдегидов. / Ёш олимлар ва талабаларнинг “XXI аср – интеллектуал авлод асри” шиори остида ҳудудий илмий-амалий анжуман тўплами.- БухГУ.- Бухоро.- 2013 йил, 18-19 июнь.- 226-229 бетлар

197. Гайбуллаев Х.С., Абдурахмонов С.Ф., Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б., Каримов М.М., Рахматов Ш.Б. Синтез и строение продукта конденсации дибензоилметана с ацетилгидразидом. / Материалы Респ. научно-практ. конф. “Актуальные проблемы химической технологии” БухИТИ.- Бухара.- 8-9 апреля 2014.- С. 21–22.

198. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка(II) с ацилгидразонами β -кетоальдегидов. / Материалы Респ. научно-практ. конф. “Актуальные проблемы химической технологии” БухИТИ.- Бухара.- 8-9 апреля 2014.- С. 34–36.

199. Alcock J.F., Baker R.J., Diamantis A.A. The N-acylhydrazine grouping as a ligand. I. Coordination compounds of keto- and enol-N-acylhydrazine with Co(II), Ni(II) and Cu(II). // *Austr. J. Chem.*- 1972.- V. 25.- № 2.- P. 289-302.
200. Карлин Р. Магнетохимия.- Москва.- Мир.- 1989.- 400 с.
201. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение веществ. Гостехиздат.- 1955.- С. 187.
202. Evans D.S. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance // *J. Chem. Soc.*- 1959.- № 6.- P. 2003–2005.
203. Murphy T.B., Jonson D.K., Rose N.J., Aruffo A., Schomaker V. Structural studies of iron(III) complexes of the new ironbinding drug pyridoxal isonicotinoyl hydrazone. // *Inorg. Chim. Acta.*- 1982.- V. 66.- N 5.- P. 167-168.
204. Agrawal S., Singh N.K., Aggarwal R.S., Sodni A., Tandon P. Synthesis, structure and antitumor activity of N-salicyloyl-N-(2-furylthiocarbonyl)hydrazine and its copper(II) complex. // *J. Med. Chem.*- 1986.- V. 29.- N 2.- P. 199-202.
205. Kuska H.A., Rodgers M.T. Effekt of substituents on the ESR hyperfine splitting in copper acetylacetonates.// *J.Phys.Chem.*- V. 43.- N 5.- P. 1744.
206. Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B., Dua S.K. Co(II) complexes of benzoylhydrazones of salicylaldehyde, o-hydroxyacetophenone, o-hydroxypropionophenone, o-hydroxybutiophenone and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde // *Ind. J. Chem.*- 1978.- Vol. 16A.- № 1.- P. 86–88.
207. Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B., Dua S.K. Five and six-coordinate complexes of trivalent manganese and cobalt with benzoyl hydrazones // *J. Coord. Chem.*- 1978.- Vol. 8.- № 2.- P. 97–104.
208. Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B., Dua S.K. Dimeric tetrahedral complexes of manganese(II) and iron(II) with benzoyl hydrazones // *Trans. Metal. Chem.*- 1978.- Vol.3.- № 1.- P. 56–60.

209. Biradar N.S., Mahale V.B., Havinale B.R. Hexakoordinierte komplexe von mangan(III) mit hydrazonen // Monats. Chem. 1976.- Bd 107.- № 6.- S. 1455-1462.

210. Dua S.K., Rastogi D.K., Sahni S.K., Four- and six-coordinate Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes of tetradentate benzoul hydrazones // J. Inorg. Nucl. Chem.- 1980.- Vol.42.- № 12.- P. 1711–1714.

211. Biradar N.S., Mahale V.B., Havinale B.R. Four- and six-coordinate complexes of Zn(II) with aroyl hydrazones // Roum. Chem. 1978.- Vol. 23.- № 1.- P. 55–61.

212. Rastogi D.K., Dua S.K., Rana V.B., Sahni S.K., Dimeric penta-coordinate trivalent iron complexes of benzoul hydrazones // J. Inorg. Nucl. Chem.- 1978.- Vol.40.- № 7.- P. 1323–1326.

213. Rastogi D.K., Dua S.K., Sahni S.K. Chemical significance of normalised spherical harmonic (NSH) Hamiltonian and angular overlap parameters in some five and six-coordinated trivalent chromium complexes with tetradentate benzoul hydrazones // J. Inorg. Nucl. Chem.- 1980.- Vol.42.- № 3.- P.323–329.

214. Vasilikiotis G.S., Tossidis J.A. Analytical applications of isonicotinoyl hydrazones. II. Spectrophotometric determination of aluminum with 1-isonicotinoyl-2-salicylidene hydrazine as chromogenic reagent // Microchem. J.- 1969.- Vol 14.- № 3.- P.380–384.

215. Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B., Dua Kavita, Dua S.K. Dimeric 5-coordinate oxovanadium(IV) complexes of tridentate benzoul hydrazones // J. Inorg. Nucl. Chem.- 1979.- Vol.41.- № 1.- P. 21–24.

216. Diamantis A.A., Snow M.R., Vanzo J.A. A trigonal prismatic vanadium(IV) complexes: bis(acetylacetonate benzoylhydrazonato) vanadium(IV); X-ray crystal structure //J.Chem. Soc. Chem. Commun.- 1976.- № 7.- P.264-265.

217. Prabhakaran C.P., Nair B.G. Ligand function and substrate effect on metal-oxygen stretching frequencies in some cis-dioxomolybdenum(VI) complexes

of bivalent tridentate Schiff bases // *Trans. Metal. Chem.*- 1983.- Vol. 8.- № 6.- P. 368–371.

218. Самусь И.Д., Таран Г.Г., Мазус М.Д., Цапков В.И., Самусь Н.М. Физико-химическое и структурное исследование координационных соединений меди(II) с семикарбазоном салицилового альдегида. // *Коорд. химия.*- 1990.- Т.16.- № 8.- С. 1067-1071.

219. Smith T.D., Pilbrow J.R. The determination of structural properties of dimeric transition metal ion complexes from ESR spectra. // *Coord. Chem. Rev.*- 1974.- V. 13.- N 2/3.- P. 273-278.

220. Singh N.K., Agrawal S., Aggarwal R.S.// Synthetic, structural and antibacterial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of Pyridin-2-carboxyaldehyde thioisonikotinoylhydrazone. // *Acta Chim Hung.*- 1986.- V. 121.- N 3.- P. 313-322.

221. Rastogi D.K., Pachauri R.S., Rana V.B. Stereochemical natures of some Cu(II) and Ni(II) complexes with tridentate Schiff bases // *Acta. chim. Hung.*- 1977.- Vol. 95.- № 2/3.- P. 223–231.

222. El-Sayed L., Iskander M.F. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. III. The reaction of aroulhydrazones with Ni(II), Cu(II) salts // *J. Inorg. Nucl. Chem.*- 1971.- Vol. 33.- № 2.- P. 435–443.

223. Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Биядерные комплексы никеля(II) на основе продукта конденсации ацетилпинаколина с дигидразидами щавелевой и малоновой кислоты // *Журн. неорг. химии.*- 1987.- Т. 32.- № 8.- С. 1956-1960.

224. Эмсли Дж.,Финей Дж.,Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. В 3-х томах. М.: мир.- 1968.- 540 с.

225. Ракитин Ю.В. Магнитные свойства полиядерных комплексов переходных металлов.- *Итоги науки и техники.*- М.: 1986.- С. 95-182.

226. Grim J.A., Petering H.G. The antitumor activity of Cu(II) KTS, the copper(II) chelate of 3-ethoxy-2-oxobuturaldehyde bis(thiosemicarbazone). // *Cancer Res.*- 1967.- V. 27.- N 7.- P. 1278-1285.

227. Троепольская Т.В., Мунин Е.Н., Титова З.С., Столяров А.П., Бузыкин Б.И., Китаев Ю.П. Синтез и структура хелатов арил- и ацилгидразонов ароматических альдегидов с ионами переходных металлов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*- 1978.- № 4.- С. 898–905.

228. Саидов С.О. Рентгеноструктурное исследование комплексов никеля(II), меди(II) и марганца(II) с би-, три- и тетрадентатными ацил-, тиоацилгидразонами.- Дис. ... канд. хим. наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1993.

229. Зеленин К.Н., Кузнецова О.Б., Саминская А.Г., Алексеев В.В. и др. Антимикробное действие смешаннолигандных комплексов на основе тридентатных иминов и тиосемикарбазонов салицилового альдегида // *Хим. фарм. журн.*- 1994.- Т. 28.- № 3.- С. 34-37.

230. Wong C.-Y. Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of two copper(II) complexes derived from 2,6-dibromo-6-[(3-cyclohexylamino-propylimino)methyl]phenol.

231. Rasheed Khalid, Tariq Muhammad Ilyas, Munir Christy, Hussain Ishtiad, Siddiqui Hamid Latif. Synthesis, characterization and hypoglycemic activity of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with glibenclamide // *Chem. and Pharm. Bull.*- 2008.- V. 56.- N 2.- P. 168-172.

232. Yudintsev Andrey, Trusova Baleriya, Gorbenko Galyna, Detigeorgiev Todor, Vasilev Aleksey, Gadhiev Nikolay. Lipid bilayer interactions of Eu(III) tris β -diketonato coordination complex // *Chem. Phys. Lett.*- 2008.- V. 57.- N 4-6.- P. 417-420.

233. Vock Carsten A., Renfrew Anna K., Scopelliti Rosario, Juillerat-Jeanneret Luccione, Dyson Paryel J. Influence of the diketonato ligand on the cytotoxicities of $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{-(R}_2\text{acac)(PTA)}]^+$ complexes (PTA – 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) // *Eur. J. Inorg. Chem.*- 2008.- N 10.- P. 1661-1671.

234. Ланчини Д., Паренти Ф. Антибиотики.- М.: Мир.- 1985.- 285 с.
235. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В., Королюк А.М. и др. Синтез и противомикробная активность комплексов на основе тридентатных тиобензоилгидразонов. // Хим. фарм. журн.- 1990.- Т. 24.- № 12.- С. 40-43.
236. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Тошев М.Т., Алексеев В.В. и др. Синтез и строение смешаннолигандных комплексов на основе тиобензоилгидразона салицилового альдегида. // Журнал общей химии.- 1990.- Т. 60.- № 11.- С. 2549-2561.
237. Bushnell G.W., Tsand A.Y.M. The crystal and molecular structure of bezil bisthiosemicarbazonato-copper(II) and antitumor mechanism of related compounds. // Can. J. Chem.- 1979.- V. 57.- N 6.- P. 603-607
238. Тошев М.Т., Зеленин К.Н., Юсупов В.Г., Хорсеева Л.А., Дустов Х.Б., Алексеев В.В., Парпиев Н.А., Александров Г.Г. Кристаллические и молекулярные структуры комплексов никеля(II) и цинка(II) с тиобензоилгидразоном салицилового альдегида // Деп. ВИНТИ № 4188-B89.
239. Dunith J.D. X-Ray analysis and the structure of organic molecules. // Ithaca: Cornell. Univ. Press.- 1979.
240. Дустов Х. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразонами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 376 с.
241. Юсупов В.Г., Каримов З.Т., Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Ларин Г.М., Минин В.В. Гомо- и гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) с диацилдигидразонами *орто*-оксиацетофенона // Докл АН РУз.- 1990.- № 8.- С. 36–38.
242. Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Убайдуллаева М.А. Новые хелатирующие лиганды на основе дигидразонов салицилового альдегида // Тез. докл. Международного симпозиума по аналитической химии.- 5-9 июня 1995.- Термез-Самарканд-Ташкент.- С. 183.
243. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Синтез и изучение методом ЭПР гетеробиядерных комплексов меди(II) и

никеля(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Журн. неорг. химии.- 1988.- Т. 33.- № 12.- С. 3080-3085.

244. Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Фторли β-дикетон ҳосилалари ва уларнинг комплекс бирикмалари.- Тошкент.- “Dizayn-Press”.- 2012.- 96 б.

245. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Гайбуллаев Х.С. Биядерные комплексы никеля(II) и меди(II) с дигидразонами ароматических кислот. // Тез. докл. Международного симпозиума по аналитической химии.- 5-9 июня 1995.- Термез-Самарканд-Ташкент.- С.177.

246. Попов Л.Д., Бондаренко Г.И., Швец Ф.Ф., Этметченко Л.И. Комплексы переходных металлов с фосфорсодержащими лигандами. Строение хелатов меди(II) с дифенил(-2-оксифенил)фосфинхалькогеназами. // Журн. общ. химии.- 1991.- Т. 61.- № 2.- С. 300-305.

247. Ларин Г.М. Взаимное влияние металлов и лигандов в координационных соединениях. // Коорд. химия.- 1993.- Т.19.- № 5.- С. 394-408.

248. Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Калинин В.Т., Пасынский А.А. и др. Спектры ЭПР и магнитная восприимчивость аддуктов пивалата меди(II) $[LCu(OOCMe_3)_2]_2$ // Коорд. химия.- 1977.- Т.3.- № 6.- С. 807-812.

249. El-Dissouky. Metal chelates of heterocyclic containing ketones. Part IX. Magnetic and spectral studies of the dimeric copper(II) complex of 2-picolyl methyl semicarbazone and its ligation by solvent molecules // Trans. Met. Chem.- 1984.- V. 9.- P. 112-117.

250 Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости в химии.-М.:Наука.-1980.-276 с.

251. Ракитин Ю.В. Магнитные свойства полиядерных комплексов переходных металлов. Строение молекул и химическая связь (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР).- 1986.- Т.10.- С. 95-100.

252. Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Синтез и исследование биядерных комплексов никеля(II) на основе продукта

конденсации бензоилацетона с дигидразидом щавелевой и малоновой кислоты // Коорд. химия.- 1987.- Т.12.- № 12.- С. 1645-1649.

253. Smith T.D., Pilbrow J.R. The determination of structural properties of dimeric transition metal ion complexes from ESR spectra // Coord. Chem. Rev.- 1974.- v. 13.- N 2/3.- P. 173-178.

254. Ракитин Ю.В. Определение структурных параметров некоторых типов димерных кластеров из спектров ЭПР // Коорд. химия.- 1981.- Т.7.- № 9.- С. 1311-1315.

255. Яблоков Ю.В., Гаврилов В.В., Аблов А.В., Милкова Л.Н. Сверхтонкая структура и природа обменных взаимодействий в карбоксилатах меди // Доклады АН СССР.- 1970.- Т. 191.- № 6.- С. 1102-1106.

256. Baligar Rajesh S., Revankar Vidyanand K. Ligation behavior of new monocycleating SNOO thiosemicarbazone ligands towards 3d metal(II) ions: synthesis and spectroscopic studies // Transit. Metal. Chem.- 2008.- V. 33.- N 3.- P. 361-366.

257. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах меди(II) // Доклады АН СССР.- М.: 1988.- Т. 303.- № 1.- С. 139–144.

258. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию.- М.: Наука.- 1980.- 302 с.

259. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилгидразонами салицилового альдегида // Известия Академии наук. Серия химическая.- 2001.- № 5.- С. 777–783.

260. Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Гусев А.Н., Замниус Е.А., Конник О.В. Синтез и исследование строения биядерных комплексов меди(II) на основе ацилгидразонов N-замещенных производных аспарагиновой кислоты // Ученые записки Таврического национального университета, серия “Биология, химия”.- 2009.- Т. 22.- № 4.- С. 338-345.

261. Konoszka G.F., Duerst R.W. EPR Studies of Exchange Coupled Metal Ions // Coord. Chem. Rev.

262. Gatteschi D., Bencini A. Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems / Eds. Willett R.D. et. al. Reidel Publishing Company.- 1985.- P. 241–268.

263. Chiari B., Hatfield W.E., Piovesana O. et. al. Exchange Interaction in Multinuclear Transition-Metal Complexes. 3. Synthesis, X-ray Structure, and Magnetic Properties of $\text{Cu}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (L^{2-} = Anion of N,N-Bis(2-((o-hydroxybenzhydrylidene)amino)ethyl)1,2-ethandiamine), a One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet Having Through-Bond Coupled Copper(II) Ions // Inorg. Chem.- 1983.- V.22.- № 10.- P. 1468–1473.

264. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов.- М.: Химия.- 1972.- С. 25.

265. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.Н. Стабильные бирадикалы.- М.: Наука.- 1980.- 82 с.

266. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука.- 1988.- 181 с.

267. Jezierska J., Jezierski A., Jezowska-Trzebiatowska B., Ozarowski A. Elektron spin resonance studies on the ligation of dimeric and tetrameric copper(II) complexes with Schiff bases in solution // Inorg. Chim. Acta.- 1983.- V 68.- N 1.- P. 7–13.

268. Srinivas B., Panthaappaly Z.S. Influence of metal-metal interaction on magnetic and redox properties in different series of heterodinuclear copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes // Can. J. Chem.- 1992.- V. 70.- N 12.- P. 2906–2913.

269. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Каримов З.Т., Дустов Х.Б., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Александров Г.Г. Синтез и структура биядерных комплексов никеля(II) и меди(II) на основе оксоилгидразона 2-гидроксиацетофенона. // Коорд. химия.- 1990.- Т.16.- № 8.- С. 1092–1095.

270. Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Александров Г.Г., Парпиев Н.А., Шаропов О.У., Шарипов Х.Т. Кристаллическая и молекулярная структура продукта конденсации бензоилацетона с дигидразидом малоновой кислоты и биядерного комплекса никеля(II) на его основе. // Коорд. химия.- 1988.- Т.14.- № 4.- С. 551-557.

271. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Талипов С.А. Синтез и структура биядерного комплекса никеля(II) с ацилгидразоном салицилового альдегида / Тез. докл. Респ. конф. молодых ученых , посвященной 660-летию А. Тимура. ТашГУ.- Ташкент.- 1996.- С.63.

272. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А. и др. Синтез и кристаллическая структура биядерного комплекса никеля(II) на основе продукта конденсации салицилового альдегида с дигидразидом янтарной кислоты. // Коорд. химия.- 1997.- Т.23.- № 8.- С. 613-616.

273. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) с производными моногидразида терефталевой кислоты. / Тез. докл. I Нац. конф. “Рост кристаллов НКРК-1”.- УрГУ.- Ургенч.- 1997.- С. 16

274. Goodman B.A., Raynor J.B. Electron spin resonance of transition metal complexes. // Adv. Inorg. Chem. And Radiochem. N.Y.: Acad. Press.- 1970.- V. 13.- P. 135-362.

275. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. Исследование взаимодействия бис-хелатов меди(II) с электронодонорными основаниями методами ЭПР и ЯМР.// Журн. структурн. химии.- 1975.- Т. 16.- С. 1082.

276. Мусаев З.М. Внутрикомплексные соединения Cu(II) и VO(II) с гидразидами и гидразонами. Дис. ... канд.хим.наук. Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1983.

277. Пасынский А.А., Еременко И.Л., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М. и др. Структура и направленное изменение антиферромагнитных свойств

димера $[C_6H_5CrSCMe_3]_2S$, содержащего прямую связь Cr–Cr. // Изв. АН СССР.- Сер. Хим.- 1978.- № 3.- С. 733.

278. Курбонов Б.Ф., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Лиганды на основе бензоилгидразона и тиосемикарбазона монокарбонильных соединений // Узб. хим. журн.- 1995.- № 3.- С. 18-20.

279. Курбонов Б.Ф., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Убайдуллаева М.Ф. Синтез и исследование комплексов Cu(II) и Ni(II) с *мета*-нитробензоилгидразоном и тиосемикарбазоном *орто*-нитробензальдегида / Тез. докл. конф. “Кимёвий реактивларнинг олинishi ва ишлаб чиқариш”, посвященной 75-летию ТашГУ.- Ташкент.- 1995.- С. 81.

280. Sakamoto M., Itose S., Oshimori T., Matsumoto N., Okawa H., Kida S. Synthesis and magnetic property of binuclear oxovanadium(IV) complex of 2,6-diformyl-4-methylphenol-bis-(benzoylhydrazone) // Bull. Chem. Soc. Japan.- 1990.- V. 63.- N 6.- P. 1830-1831.

281. Sakamoto M., Itose S., Oshimori T., Matsumoto N., Okawa H., Kida S. Crystal structures and magnetic properties of bi- and tetra-nuclear copper(II) complexes of 2,6-diformyl-4-methylphenol-di(benzoylhydrazone) // J. Chem. Soc/ Dalton Trans.- 1989.- N 11.- P. 2083-2088.

282. Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Ишанходжаева М.М. ИК- и ЭПР спектры биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Известия ВУЗов РУз.- 1996.- № 2.- С.

283. Ходжаев О.Ф. Координационные соединения ванадила(II) и ряда d-элементов с азотсодержащими производными карбоновых кислот. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1988.

284. Biradar N.S., Angadi S.D. Oxovanadium(IV) complexes with aldoxims // Rev. Roum. Chem.- 1975.- V. 20.- N 6.- P. 755-801.

285. Mc-Gorbick B.J. Boris R.A. Vanadyl(II) monothiodiketone complexes. II. Bridged compounds // Inorg. Chem.- 1971.- V. 10.- N 12.- P.2806-2811.

286. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов.- М.: Мир.- 1970.- С. 31.

287. Альтшулер С.А., Козырев В.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.- М.: Наука.- 1972.- 672 с.

288. Jorierski A., Rayner J.B. Electron spin resonance spectra of dibromo- and dichlorocomplexes of vanadium(IV) // J. Chem. Soc. Dalton Trans.- 1981.- N 1.- P. 1-7.

289. Чирагов Ф.М., Аскеров Г., Гамбаров Д.Г., Синтез и физико-химическое исследование бис-трифторацетилацетонэтилендиаминатов Cu(II), Fe(II) и Cr(III) // Журн. неорг. химии.- 1991 Т. 36.- № 11.- С. 2807.

290. Топилова З.М., Герасименко Г.И., Кудрявцева Л.С., Лозинский М.О., Мешкова С.Б. Комплексообразование ионов лантаноидов с бензоильными производными фторированных β -дикетонс // Коорд. химия.- 1990.- Т. 16.- № 10.- С. 1427-1432.

291. Ryuji Ando, Hiroyuki Ono, Takeyoshi Yagyu, Masunobu Maeda. Spectroscopic characterization of mononuclear, binuclear, and insoluble polynuclear oxovanadium(IV)-Schiff base complexes and their oxidation catalysis // Inorganica Chimica Acta.- 2004.- V. 357.- P. 817-823.

292. Фиалков Ю.А., Юфа П.А., Горюшко А.Г., Давиденко И.К., Ягупольский А.Н. Синтез и физико-химические свойства фторированных β -дикетонс – аналогов теноилтрифтоацетона // Журн. орг. химии.- 1975.- Т. 11.- № 5.- С. 1066-1069.

293. Швехгеймер М.-Г.А., Кобраков К.И., Сычев С.С., Оппенгеймер В.Д. Синтез 5-замещенных нитрилов 2,2,4-трихлорпентановой кислоты // Журн. орг. химии.- 1988.- Т. 24.- № 1.- С. 100-103.

294. Fan Zhang, Xiao-Jin Wang, Chen-Xin Cai, Jin-Tao Liu. Organic base catalyzed carbonyl allylation of methyl trifluoropyruvate with activated alkenes // Tetrahedron.- 2009.- V. 65.- P. 83-86.

295. Martin P., Stainer E., Streith J., Winkler T., Bellus D. Convent approaches to heterocycles via copper-catalysed additions of organic polyhalides to activated olefins // Tetrahedron.- 1985.- V. 41.- N 19.- P. 4078.

296. Pews R.G. and Mysenko Z. Synthesis of halogenated pyridines via the CuCl-catalyzed addition of polyhalogenacetonitriles to olefins // J. Org. Chem.- 1985.- V. 50.- P. 5115.

297. Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Касимов С.К и др. Синтез, строение и каталитические свойства биядерных комплексов Cu(II) и Ni(II) с бис-5-оксипиразолинами и ацилгидразонтиосемикарбазами диацетила // Журн. общ. химии.- 1989.- Т. 59.- № 9.- С. 1944-1949.

298. Кобраков К.И. Синтез и свойства нитрилов поликарбоновых кислот и продуктов их превращений. Дис. в форме научного доклада...докт. хим. наук. - М.: ГАНиГ имени И.М. Губкина.- 1993.- 64 с.

299. K. Kanmani Raja, D. Easwaramoorthy, S. Kutti Rani, J. Rajesh, Y. Jorapur, S. Thambidurai, PR. Athappan, G. Rajagopal. Synthesis, spectral, electrochemical and catalytic properties of Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes containing N, O donors // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.- 2009.- V. 303.- P. 52–59.

300. Кобраков К.И., Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А Фторли β-дикетонлар ацилгидразонлари комплекс бирикмаларининг каталитик хоссалари // БухДУ илмий ахбороти.- Бухоро.- 2012 йил, 4(48).- 4-7 бетлар.

О Г Л А В Л Е Н И Е

РАЗЛИЧНЫЕ ЕДИНИЦЫ ЭНЕРГИИ	3
НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ	3
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	3
В В Е Д Е Н И Е	5
I. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛГИДРАЗОНОВ КЕТОАЛЬДЕГИДОВ	7
1.1. Прототропное равновесие в ряду азотистых производных 1,3-дикарбонильных соединений	7
1.2. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов	12
1.2.1. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина	13
1.2.2. Строение и кристаллическая структура бис-бензоилгидразона 2-метил-3-оксопентанала	27
1.2.3. Строение и таутомерия в ряду ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусных альдегидов	32
1.2.4. Строение диметилгидразонов ароилуксусных альдегидов	42
II. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КЕТОЭФИРОВ	53
2.1. Синтез и исследование <i>пара</i> -замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксогексановой кислоты	53
2.2. Таутомерия в ряду ацилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты	62
2.3. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты	74
III. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛ- И АРОИЛГИДРАЗОНОВ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА	88
3.1. Таутомерия в ряду ацилгидразонов производных ацетоуксусного эфира	89
3.2. Кристаллическая структура тиосемикарбазона (6 <i>Z</i>)-диэтил-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогекс-4-ен-1,3-дикарбоксилата	100
3.3. Строение диметилгидразонов ацетоуксусного эфира	105
IV. СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛ- И ДИАЦИЛ-	

ГИДРАЗОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ОРТО-ОКСИ-КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	114
4.1. Строение и таутомерия производных 2-гидроксиароматических альдегидов и кетонов	117
4.2. Механизм реакции совместной конденсации салицилового альдегида и ацетилацетона с 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазолом и его кристаллическая структура	125
4.3. Строение и таутомерия дигидразонов ароматических орто-оксикарбонильных соединений	130
V. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ КЕТОАЛЬДЕГИДОВ	140
5.1. Комплексные соединения производных β-кетоальдегидов	140
5.1.1. Комплексы никеля(II) и цинка(II) с производными формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида	140
5.1.2. Комплексы меди(II) с ацил- и ароилгидразонами формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида	149
5.2. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с ацил- и ароилгидразонами эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислот	157
5.2.1. Комплексы никеля(II) с ацил- и ароилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты	157
5.2.2. Комплексы меди(II) с ацил- и ароилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ...	177
5.2.3. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты	184
5.3. Комплексные соединения металлов с ацил- и ароилгидразонами производных ацетоуксусного эфира	192
5.3.1. Молекулярные комплексы никеля(II) и кобальта(II) на основе ацил- и ароилгидразонов ацетоуксусного эфира	192
5.3.2. Внутриккомплексные соединения никеля(II), кобальта(II) и меди(II) на основе ацил- и ароилгидразонов АУЭ	203
5.4. Комплексные соединения с ацил- и ароилгидразонами ароматических орто-оксикарбонильных соединений	212
5.4.1. Комплексы никеля(II), цинка(II) и меди(II) с ацил- и тиацилгидразонами салицилового альдегида	212
5.4.2. Кристаллические структуры комплексов никеля(II) с ацил-	

и тиацилгидразонами салицилового альдегида	226
5.4.3. Гомобиядерные комплексы никеля(II) с дигидразонами ароматических орто-оксикарбонильных соединений	237
5.4.4. Гомо-, гетероби- и моноядерные комплексы меди(II) с дигидразонами ароматических орто-оксикарбонильных соединений	240
5.4.5. Результаты рентгеноструктурных исследований	260
5.4.6. Аддуктообразование гетеробиядерных комплексов меди(II) на основе производных салициловго альдегида	278
5.4.7. Гомобиядерные комплексы ванадила(II) на основе дигид- разонов салицилового альдегида	289
5.4.8. Каталитические свойства комплексных соединений на основе ацилгидразонов β -кетальдегидов и β -кетэфиров	301
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	305
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	308

*Бако Бафаевич Умаров,
Мурод Амонович Турсунов,
Вадим Викторович Минин*

КОМПЛЕКСЫ С ПРОИЗВОДНЫМИ КЕТОАЛЬДЕГИДОВ И КЕТОЭФИРОВ

Утверждено к печати Ученым советом
Бухарского государственного университета

“НИШОН НОШИР” – Ташкент, 2016

Редактор издательства: **И. Кувондилов**
Технический редактор: **Р. Кобилова**

Нашр. Лиц. №1 AI 148, 14.08/2009
Сдано в набор 22.12.2016 г. Подписано к печати 27.12.2016 г .
Формат: 60×84 1/16. Гарнитура таймс. Усл. печ. л. 21.87.
Усл. изд. л. печ. л. 22.0. Тираж: 50 . Тип. заказ. № 106

Издательство “Нишон ношир”, 100017, гор. Ташкент, ул. Чилонзор-20, 2-24.
E-mail: nishon-noshir@mail.ru

Издательство ЧП “Duna Poligraf”.
Гор. Бухара, улица Мустакиллик дом 28/1
Тел: +99891 405-32-74
e-mail: ya.duna2012@yandex.ru