

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЛА(II)
НА ОСНОВЕ БИС-5-ОКСИПИРАЗОЛИНОВ**

Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич

докторант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: abdu_sayfiddin@mail.ru

Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич

преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b.ganiyev1990@gmail.com

Худоярова Эътибор Ахатовна

преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: xudoyarova81@gmail.ru

Холикова Гуляйра Кулдошевна

магистрант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: ximiya@mail.ru

Умаров Бако Бафаевич

доктор химических наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umarovbako@mail.ru

**SYNTHESIS AND STUDY OF VANADYL(II) BINUCLEAR COMPLEXES BASED
ON BIS-5-OXYPYRAZOLINES**

Sayfiddin Abdurakhmonov

Doctorant of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

Bakhtiyor Ganiyev

Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

Etibor Khudoyarova

Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

Gulyayra Kholikova

Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

Bako Umarov

Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Биядерные комплексные соединения состава $(VO)_2L \cdot 2Py$ получали взаимодействием спиртовых растворов лигандов бис-5-оксипиразолинового типа, пиридиновой смеси соли ванадил(II) сульфата и ацетата натрия в соотношении 1:2:2:4. Показано, что в процессе комплексообразования лиганд координируется бис- N, O_2 -тридентатной форме, а четвертое место в экваториальной плоскости квадратного пирамидального многогранника занимает молекула пиридина. Состав и строение комплексов устанавливаются с помощью таких методов, как элементный анализ, ИК- и ЭПР спектроскопии.

ABSTRACT

Binuclear complex compounds of the composition $(VO)_2L \cdot 2Py$ were obtained by the interaction of alcohol solutions of bis-5-hydroxypyrazoline type ligands, a pyridine mixture of vanadyl(II) sulfate and sodium acetate in the ratio 1:2:2:4. It is shown that during complexation, the ligand is coordinated with the bis- N, O_2 – tridentate form, and the pyridine molecule occupies the fourth place in the equatorial plane of the square pyramidal polyhedron. The composition and structure of the complexes are established using methods such as elemental analysis, IR and EPR spectroscopy.

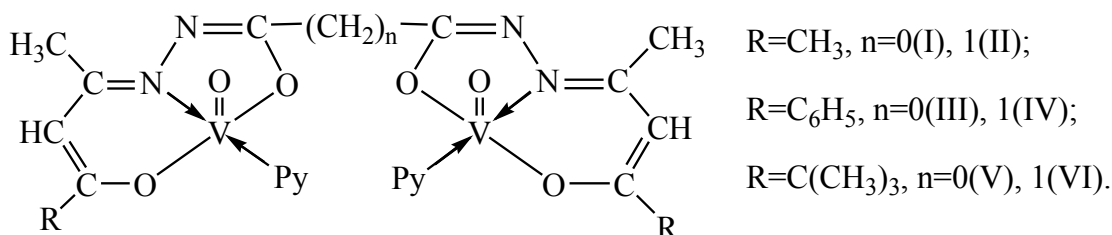
Ключевые слова: Биядерные комплексы $(VO)II$, бициклические лиганды, внутримолекулярный антиферромагнетизм, энергия обменного взаимодействия.

Keywords: Binuclear complexes of the $(VO)II$, bicyclic ligands, intramolecular antiferromagnetism, energy of exchange interaction.

Биядерные комплексы некоторых переходных металлов с продуктами конденсации β -дикарбонильных соединений, ароматических оксиальдегидов и дигидразидов дикарбоновых кислот изучены достаточно подробно (1-4). Теоретический и практический интерес представляет изучение сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР координационных соединений переходных металлов вообще и в частности для соединений на основе бис-5-оксипиразолинов, так как в конечном счете имеет выход к решению задачи создания магнитных полупроводников и соединений со сверхпроводимостью. Работа в области изучения СТС комплексных соединений переходных металлов получили дальнейшее развитие в исследовании обменных спин-спиновых взаимодействий в гомобиядерных комплексах некоторых парамагнитных ионов переходных металлов. Известно, что биядерные комплексы меди(II) на основе продуктов конденсации дигидразидов щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислот с ацетил-

бензоилацетоном, ацетилпинаколином, салициловым альдегидом, в которых моноядерные металлоциклы связаны между собой полиметиленовой цепочкой $(CH_2)_n$, характеризуются появлением слабого ($J=80 \text{ см}^{-1}$) антиферромагнитного обменного взаимодействия [1-3]. В биядерных комплексах ванадила(II) на основе бис-бензоилгидразона 2,6-диформил-4-метилфенола $[(VO)_2L \cdot OCH_3]$, где два металл-комплексообразователя связаны мостиковыми атомами кислорода фенольной и метоксильных групп, обнаружено достаточно сильное обменное взаимодействие ($J=-191,3 \text{ см}^{-1}$) между ионами ванадила(II), а в некоторых биядерных комплексах ванадила(II) с триазен-1-оксииминными мостиковыми лигандами обнаружено весьма слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие [4].

В свете изложенного представляет интерес синтезированные нами гомобиядерные комплексы ванадила(II) состава $(VO)_2L \cdot 2Py$ с лигандами на основе бис-5-оксипиразолинов:



Экспериментальная часть

Синтез комплексов произведен по видоизмененной методике [5]. Для получения комплекса I в 50 мл этанола растворяли 2,03 г (0,005 моля) лиганда H_4L (H_4L – продукт конденсации ацетилацетона с дигидразидом щавелевой кислоты) и 0,80 г (0,01 моля) пиридина. К полученному гомогенному спиртовому раствору лиганда и пиридина добавляли при медленном перемешивании 50 мл водного раствора 1,63 г (0,01 моля) сульфата ванадила(II) и 2,72 г (0,02 моля)

ацетата натрия. По мере перемешивания при нагревании с обратным холодильником через 15-20 минут синий цвет реакционной смеси, обусловленный присутствием ионов $(VO)II$, исчезает и постепенно выпадает осадок зеленовато-бурого цвета. Через сутки реакционную смесь высаливали водой, осадок отфильтровывали, промывали этанолом и ацетоном, высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Аналогично были получены комплексные соединения II-VI.

Таблица 1.

Выходы и результаты элементного анализа комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов

Соединение	Выход, %	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
		V	C	H	N		V	C	H	N
I	68	17,87	46,56	3,06	14,17	C ₂₂ H ₁₈ N ₆ O ₆ V ₂	18,06	46,81	3,22	14,90
II	62	17,51	47,32	3,37	14,31	C ₂₃ H ₂₀ N ₆ O ₆ V ₂	17,62	47,75	3,49	14,54
III	55	14,48	55,23	3,96	11,89	C ₃₂ H ₂₈ N ₆ O ₆ V ₂	14,68	55,35	4,06	12,10
IV	68	14,02	55,48	4,25	11,72	C ₃₃ H ₃₀ N ₆ O ₆ V ₂	14,39	55,94	4,24	11,86
V	67	15,41	50,99	5,35	12,92	C ₂₈ H ₃₆ N ₆ O ₆ V ₂	15,57	51,36	5,55	12,84
VI	69	15,01	52,01	5,47	12,67	C ₂₉ H ₃₈ N ₆ O ₆ V ₂	15,25	52,08	5,73	12,58

В синтезированных комплексах определяли наличие ванадия трилометрическим методом [5], углерод и водород – сжиганием в токе кислорода, азот определяли по методу Дюма. Все комплексы хорошо растворяются в ацетоне, толуоле, хлороформе, ДМСО и ДМФА. Выходы и результаты элементного анализа полученных комплексов I-VI приведены в табл. 1.

ИК-спектры комплексных соединений снимали на приборе UR-20 в области 400-4000 см⁻¹, в прессованных таблетках бромида калия. Спектры ЭПР жидких и замороженных растворов в смеси толуол-хлороформ сняты при 293 и 77 К на радиоспектрометре SE/X-2542 фирмы «Радиопан» (Польша) с частотой 9.4 ГГц. Для удаления кислорода и лучшего разрешения линий СТС в спектрах ЭПР растворы подвергали

вакуумной дегазации многократным замораживанием и размораживанием. G-факторы спектров определяли относительно стабильного радикала дифенилпикрилгидразила.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК спектрах биядерных комплексов ванадила(II) отсутствуют характерные полосы поглощения в области 3400 см⁻¹ (ν_{O-H}) оксипиразолинового цикла и 1660-1670 см⁻¹ (ν_{C=O}, амид I) амидного фрагмента свободного лиганда I. Появляются новые интенсивные полосы поглощения около 1585-1595, 1500-1510, 1450-1460, 1380-1390, и 1040-1050 см⁻¹, обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями C=N, N=C-O⁻, >C=N-N=C<, C-O и N-N, соответственно, то есть, системой связи в пяти- и шестичленных металлоциклах (табл. 2).

Таблица 2.

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК спектрах комплексов ванадила (II) на основе бис-5-оксипиразолинов

Соединение	Отнесение частот колебаний, см ⁻¹							
	C=N	N=C-O ⁻	C=N-N=C	C-O	N-N	V=O	V-N	V-O
I	1580	1505	1465	1385	1055	1015	590	460
II	1570	1500	1460	1385	1060	1020	580	465
III	1595	1510	1460	1390	1050	1010	595	450
IV	1595	1510	1460	1380	1050	1005	590	445
V	1585	1500	1435	1370	1040	1000	590	455
VI	1590	1505	1440	1370	1045	1010	590	455

Следует отметить одиночные валентные колебания ванадила(II) ν_(V=O). Это свидетельствует об отсутствии межмолекулярных связей типа V=O...V=O в биядерных комплексах ванадила(II) в твердом состоянии; в случае дополнительной координации молекул донорных оснований или полярных растворителей в транс-положении к -иловому кислороду это колебание должно смещаться на ~20-40 см⁻¹ в низкочастотную область [5-9]. Полосы поглощения при 580-585 см⁻¹ ν_(V-N) и 445-460 см⁻¹ ν_(V-O) свидетельствуют о координации к двум атомам ванадия четырежды депротонированного остатка гексадентатного лиганда донорными атомами азота и кислорода.

Строение полученных комплексов установлено на основании анализа спектров ЭПР в растворе толуола и хлороформа, которые описываются симметричным спиновым гамильтонианом (СГ) вида:

$$H = g\beta HS + \langle a \rangle SI \quad (1)$$

где g – изотропный g -фактор, β – магнетон Бора, H – приложенное магнитное поле, S – электронный спин ($S=1/2$), $\langle a \rangle$ – изотропная константа СТС от ядра ванадия, I – спин ядра ⁵¹V ($I=7/2$).

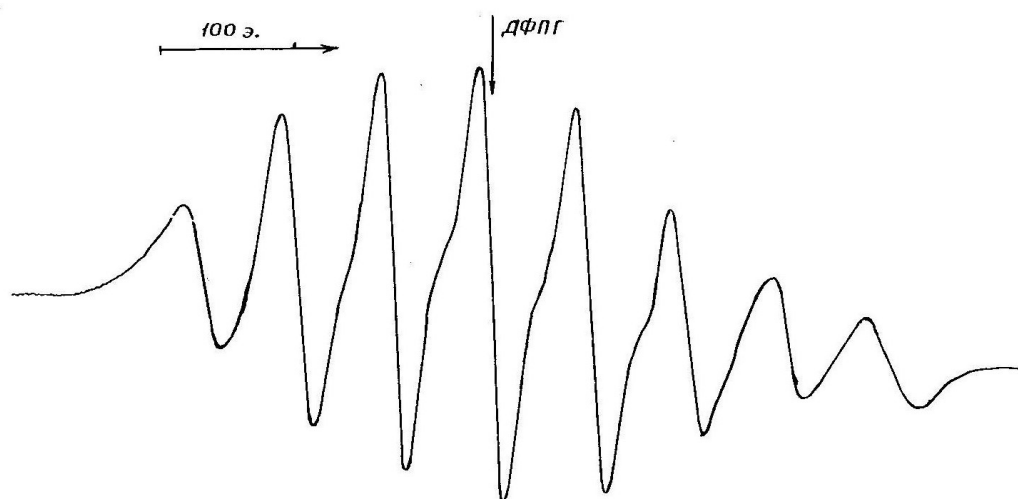


Рисунок 1. Спектр ЭПР раствора комплекса II в толуоле при комнатной температуре

Спектры ЭПР толуол-хлороформных растворов соединений I–VI при комнатной температуре соответствуют обычным изотропным спектрам в растворе с разрешением восьми линий СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{51}V (рис. 1, табл. 3) [5]. Значения параметров ЭПР всех комплексных соединений близки между собой (табл. 3), что указывает на одинаковое строение полученных комплексов и соответствует соединению ванадила(II) с *транс*- N_2O_2 -окружением. Параметры СТ хорошо согласуются с литературными данными [5,10-13] для комплексов ванадила(II), имеющих симметрию C_{4v} , в которых ванадил(II)-ион окружен двумя атомами азота и двумя атомами кислорода. Ширина линий спектров ЭПР комплексов достаточно велика, что свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного обменного взаимодействия между соседними атомами ванадия внутри одной молекулы. В низкотемпературных стёклах при 77 К спектры ЭПР описываются аксиально-симметричным СТ:

$$H = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) \quad (2)$$

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. В замороженных стёклах также хорошо разрешаются линии СТС в параллельной и перпендикулярной ориентациях (рис 2, табл.3). Вид спектров и значения параметров спектров ЭПР ($g_{\parallel} < g_{\perp}$ и $A > B$) характеризуют состояние d^1 - иона с одним неспаренным электроном преимущественно на d_{xy} -орбитали. Параметры спектров ЭПР в стеклах, как и для растворов при комнатной температуре, соответствуют комплексам ванадила(II) с N_2O_2 - транс набором атомов, связанных с комплексообразователем в экваториальной плоскости.

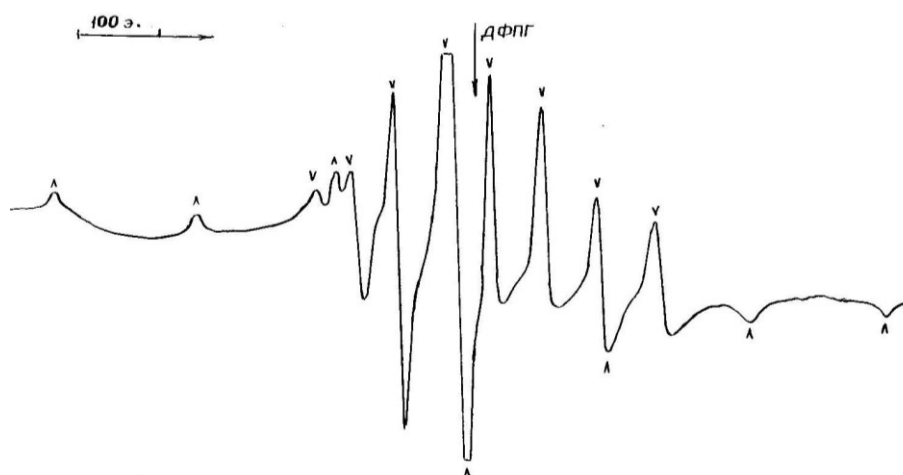


Рисунок 2. Спектр ЭПР замороженного стекла комплекса ванадила(II) в растворе толуола при 77 К;
 v- линии A_{\parallel} , v- линии B_{\perp}

Как видно из спектров ЭПР (табл. 3), изменение заместителей β -дикарбонильной части лиганда ($R=CH_3, C_6H_5, C(CH_3)_3$) не влияет на параметры ЭПР спектров. Изменение длины полиметиленовой цепочки $(CH_2)_n$ ($n=0,1$) между моноядерными металлхелатами внутри одной молекулы также не влияет на вид и параметры спектров ЭПР. По сравнению с го-

мобиядерными комплексам меди(II), у которых обнаружено слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами меди(II) внутри одной молекулы, зависящее от длины полиметиленовой цепочки – $(CH_2)_n$ с аналогичными лигандами [13], в полученных нами гомобиядерных комплексах ванадила(II) такие магнитные свойства не обнаружены.

Таблица 3.

Параметры спектров ЭПР комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов в растворе толуола при 293 К и замороженных стеклах при 77 К

Соединение	$g \pm 0,001$	$\langle a \rangle,$ $\pm 0,1 \text{ Э}$	$g \parallel$ $\pm 0,003$	$A,$ $\pm 3 \text{ Э}$	$g \perp \pm 0,003$	$B,$ $\pm 1 \text{ Э}$
I	1,976	98	1,951	175	1,988	59
II	1,974	99	1,954	172	1,987	57
III	1,975	98	1,944	176	1,985	62
IV	1,974	99	1,948	174	1,986	60
V	1,975	98	1,944	176	1,987	63
VI	1,974	98	1,947	175	1,986	62

Такое различие в магнетохимических свойствах комплексов меди(II) и ванадила(II) с одинаковым координационным окружением, на наш взгляд, возможно, объясняется разной электронной конфигурацией и разным основным состоянием двух парамагнитных ионов с одним неспаренным электроном. Как

известно, ион меди(II) с электронной конфигурацией d^9 и основным состоянием D_{4h} имеет неспаренный электрон орбитали $d_{x^2-y^2}$, а неспаренный электрон ванадила(II) с конфигурацией d^1 и основным состоянием S_{4v} находится на орбитали d_{xy} .

Список литературы:

1. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
2. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2019. № 10(64). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7862>.
3. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия / Тезисы докладов XVI Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений". - Туапсе, 2019.- С. 45-46.
4. Луков В.В., Левченков СИ., Коган В.А. Новые биядерные металлхелаты меди (II) на основе бис-ацетилгидразонов 2,6-диформил-4-К-фенолов // Координац. химия, 1999, т.25, №1. - С.51-54.
5. Мардонов У.М., Умаров Б.Б., Аvezов 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-трифторацетилцикло-алканонов // Тез. Докл. XXII Межд. Чугаевской конф. по координационной химии.-Кишинёв, 2005.- С.142-144.
6. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Синтез, ИК- и ЯМР спектроскопия комп-лексов никеля(II) на основе бензоилгидразонов 2-перфторацетилциклоалканон-ов // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.- 2016.- №12(30).- URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3981>
7. Tursunov M.A., Avezov K.G. and Umarov B.B. Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetaldеhyde Derivatives // Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2019, V. 45, #. 7. - P. 484-488.
8. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2, 4-диоксобутановой кислоты // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №. 12.(54). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3981>
9. Tursunov M.A., Umarov B.B., Avezov K.G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives //Moscow university chemistry bulletin. – 2019. – Т. 74. – №. 3- С. 138-142.
10. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты.- 2015.- №. 18.- С. 151-172.

11. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кучкарова Р.Р. и др. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов / Тезисы докладов III Международной конференции по молекулярной спектроскопии Самарканд.-СамГУ. 2006.-С. 114-117..
12. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф. Двухядерные комплексы Ni(II) с продуктом конденсации бензоилацетона и дигидразида субериновой кислоты // Ученый XXI века.- 2016.- №. 2-1.- С. 15-19.
13. Abdurakhmonov S.F., Xudoyarova E.A., Umarov B.B. Theoretical aspects of weak exchange interaction in the ESR spectra of homobinuclear complexes of copper(II) // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 6, Issue 9 , September 2019.- P 10665-10701.