

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ОКСАДИАЗОЛА****Парпиев Нусрат Агзамович**

профессор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

профессор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Раззокова Сурайё Раззоковна

преподаватель химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: razzokova89@mail.ru

Зияев Абдухаким Анварович

старший научный сотрудник, институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aziyaev05@rambler.ru

Рахмонова Дилноза Саломовна

доцент химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: rahmova@mail.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS
OF TRANSITION METALS WITH OXADIAZOLE DERIVATIVES****Nusrat Parpiev**

Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Shahnoza Kadirova

Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Surayyo Razzokova

lecturer of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Abdukhakim Ziyaev

Senior Researcher, Institute of Chemistry of Plant Substances named after Academician S.Yu. Yunusov,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Dilnoza Rakhmonova

Associate Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новый лиганд - 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион и его комплексные соединения с хлоридами, нитратами и ацетатами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Состав и строение синтезированных соединений изучены методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии.

ABSTRACT

A new ligand - 5-(3-iodophenyl)-1,3,4-oxadiazoline 2-thione and its complex compounds with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) chlorides, nitrates and acetates were synthesized. The composition and structure of the synthesized compounds were studied by elemental analysis, IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: координационные соединения, переходные металлы Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион, элементный анализ, ИК-спектр, ПМР-спектр, строение, состав.

Keywords: coordinated compounds, transitional metals, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 5-(3-iodophenyl)-1,3,4-oxadiazoline-2-thione, elemental analysis, IR spectrum, PMR spectrum, structure, composition.

Наиболее важной проблемой современной координационной химии является направленный синтез веществ с заданными свойствами и строением. Решение этой проблемы в применении к координационной химии невозможно без проведения систематических исследований взаимосвязи состава, структуры и свойств комплексных соединений.

Комплексные соединения переходных металлов с полифункциональными производными оксадиазолов широко используются в науке, технике, медицине, сельском хозяйстве, металлургии, химической промышленности и других отраслях.

Несмотря на высокую практическую значимость, производные оксадиазола практически не изучены с точки зрения лигандов в координационных соединениях 3d-металлов. Имея в виду вышесказанное, нами была предпринята попытка синтеза и исследования комплексных соединений некоторых переходных металлов с новым производным оксадиазола - 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин 2-тионом.

В настоящей работе приведены результаты синтеза 5-метил-2-(2'-гидроксифенил-азометин)-1,3,4-тиадиазола (L) и его комплексов, а также изучения их строения методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

В работе использованы хлориды, ацетаты и нитраты цинка(II), меди(II), кобальта(II) и никеля(II) квалификации "ч.д.а." Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на приборе "3030B" фирмы Perkin-Elmer (США), элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе "EA 1108" фирмы Carlo-Erba (Италия). ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре Avatar System 360 FT- IR и Protege 460 Magna-IR technology фирмы "Nicolet Instrument Corporation" (США), используя образцы в виде таблеток с КВг диаметром 7 мм и с разрешением-4 см⁻¹. Спектры ПМР лигандов и диамагнитных

комплексов сняты на спектрометре "TESLA BS-567A (100 МГц)" в виде 5-10%-ных растворов в присутствии гексаметилдисилоксан (ГМДС) в качестве внутреннего стандарта. Растворитель пиридин.

Взаимодействием этанольных растворов лиганда (L) с соответствующими хлоридами, нитратами и ацетатами металлов в мольном соотношении L:M 2:1 получены комплексы с общей для всех синтезированных соединений формулой ML₂X₂, где М - Co(II) и Cu(II); L - 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион; X - Cl⁻, NO₃⁻ и CH₃COO⁻. Результаты ИК-спектроскопических исследований приведены в таблице.

Сравнительный анализ ИК-спектров комплексов со спектром свободного лиганда показал, что значительным изменениям подвергаются положения полос поглощения колебаний связей C=S, C-N, C-O-C в высокочастотную область на ~51-14 см⁻¹ по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда. Так же претерпевают изменения положение полос поглощения валентных и деформационных колебаний иминогруппы, что вероятно, происходит вследствие перераспределения электронной плотности при комплексообразовании. Указанные изменения, а также появление новых отсутствующих в ИК спектре лиганда полос поглощения отмеченных в области коротких волн при 451-466см⁻¹, обусловленные согласно [2] валентными колебаниями связи S-M свидетельствуют о происходящей координации через атом серы C=S группы лиганда. Положения валентных колебаний СН групп бензольного ядра остаются неизменными, располагаясь в области при 2949-3058 см⁻¹ деформационный колебания данных групп так же практически не изменяясь проявляются в области при 716-962 см⁻¹.

Таблица 1.

Характеристические частоты и их отнесения в ИК спектрах лиганда и комплексов на его основе, см⁻¹

Соединения	ν C=S	ν_{as} C-N ν_s C-N	ν_{as} C-O-C ν_s C-O-C	ν N-N	ν NH δ_{NH}	ν C-J	ν S-M
Лиганд	1132	1411 1230	1255 1023	1084	3268 1542	512	-
CoL ₂ (NO ₃) ₂	1183	1469 -	1279 1056	1087	3394 1553	538	452
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1180	1463 -	1276 1055	1083	3390 1551	531	450
CoL ₂ Cl ₂	1178	1467 -	1280 1057	1086	3387 -	535	453
NiL ₂ (NO ₃) ₂	1173	1428 -	1263 -	1080	3379 1552	541	456
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1171	1425 1296	1266 1059	1085	3381 1551	543	451
NiL ₂ Cl ₂	1177	1427 1299	1264 1056	1082	3383 -	540	460
CuL ₂ (NO ₃) ₂	1184	1429 1302	1271 1058	1084	3433 1545	521	455
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1187	1431 1296	1266 1058	1083	3440 1546	529	466
CuL ₂ Cl ₂	1186	1430 1300	1268 1057	1086	3437 -	526	461
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	1190	1433 1298	1270 1055	1082	3428 1550	531	458
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1193	1429 1297	1268 1058	1085	3430 1547	537	462
ZnL ₂ Cl ₂	1189	1430 1296	1271 1059	1083	3432 1549	534	459

Согласно [2] для свободного нитратного иона характерны следующие колебания: 1050 см⁻¹ (симметричные валентные колебания, ν_1), 830 см⁻¹ (внеплоскостные деформационные колебания, ν_2) 1390 см⁻¹ (валентные колебания, ν_3), 720 см⁻¹ (плоскостные деформационные колебания, ν_4). При координации нитратного иона симметрия понижается. Для координационного нитратного лиганда ν_1 проявляется в виде интенсивной полосы в области 970-1035 см⁻¹, ν_2 проявляется в области 815-830 см⁻¹, ν_3 расщепляется на две полосы: 1480-1530 см⁻¹ и 1250-1290 см⁻¹. Плоскостные деформационные колебания ν_4 проявляются в области 760-800 см⁻¹. Кроме того, согласно [2], в области 685-730 см⁻¹ должна проявиться полоса, ответственная за валентные колебания связи М-О.

В ИК спектре нитрата меди наблюдается новые полосы, отсутствующие в ИК спектре лиганда. При 994 см⁻¹ отмечена полоса симметричных валентных колебаний координированной нитратной группы при 790 см⁻¹ отмечена полоса плоскостных деформационных колебаний и при 677 см⁻¹ наблюдается полоса валентных колебаний связи М-О. Согласно приведенным данным, анион NO₃⁻ является координированным ацидолигандом.

Анализ ИК спектра CuL₂(CH₃COO)₂ показал, что валентные колебания некоординированной COO⁻ -

группы должны проявляться при 1750-1700 см⁻¹. В ИК спектре обсуждаемого комплекса эти полосы не обнаружены. Кроме того, согласно [2], полосы поглощения для ассиметричных валентных колебаний координированной COO⁻ - группы должны проявляться при 1650-1500 см⁻¹, для симметричных валентных колебаний 1400-1300 см⁻¹. Известно [2], что частота ассиметричного валентного колебания более чувствительна к влиянию координации, чем частота симметричного; при этом частота ассиметричного колебаний возрастает, а симметричного убывает. В спектре анализируемого комплекса проявились интенсивные полосы симметричного валентного колебания группы COO⁻ при 1368 см⁻¹ и ассиметричного валентного колебания ацетатного иона при 1578, 1599 см⁻¹ и полоса колебаний связи М-О при 667 см⁻¹. Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии, ацетатный ион является монодентатно координированным к центральному атому ацидолигандом.

Таким образом, по результатам ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов можно сделать вывод о том, что гетероциклический лиганд координируется атомом серы тиольного заместителя в оксадиазольном. Ацидолиганды так же

являются координированными и находятся во внутренней сфере координационных полиэдров. Отсюда вытекает вывод, что влияние объемистого в случае нитритного ацидолиганда и разветвленного в случае ацетатного ацидолиганда строения анионов на реализацию определенного координационного узла не наблюдается. По результатам элементного анализа показано, что в реакциях комплексообразования участвуют две молекулы гетероциклического лиганда и один атом комплексообразователя, образуя

моноядерные комплексы. Вероятно, синтезированные комплексные полиэдры имеют тетраэдрическое строение, где два места в координационных емкостях занимают молекулы гетероциклического лиганда и третье и четвертое места вне зависимости от своего строения занимают ацидолиганды.

Изучение диамагнитных комплексов хлорида, нитрата и ацетата цинка с L проведено методом ПМР [3-5]. Данные спектров ПМР комплексов цинка(II) с L в растворе пиридина приведены на рис.

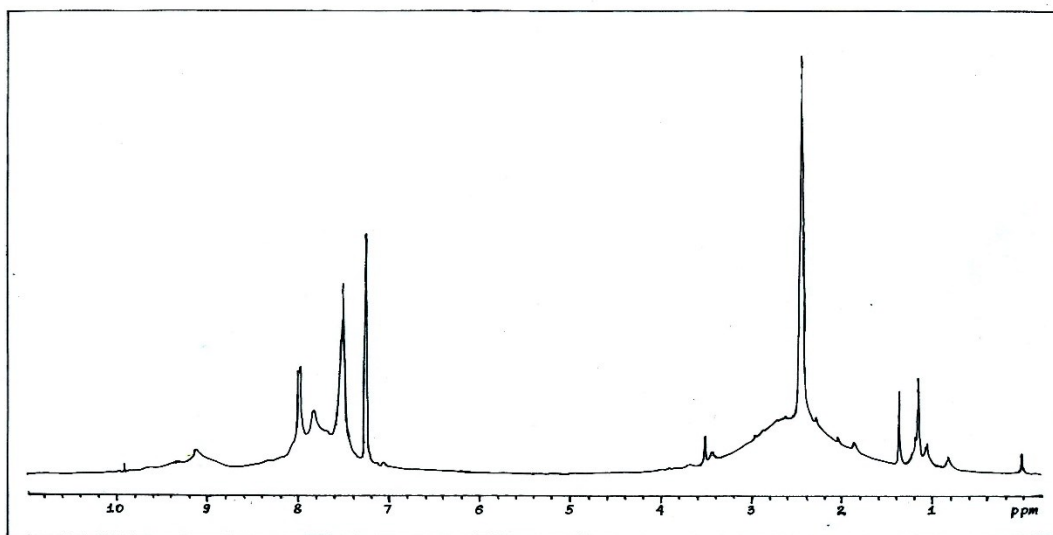
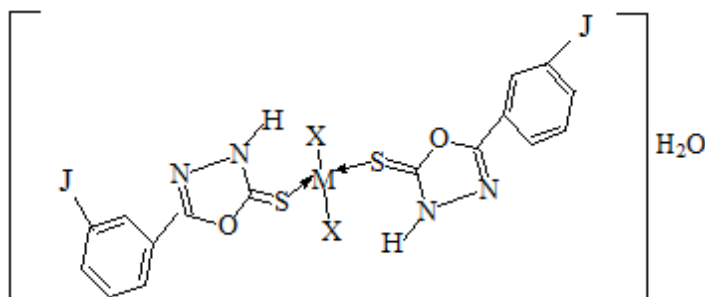


Рисунок 1. ПМР спектры диамагнитных комплексов цинка с L

ПМР спектры хлоридных, нитратных и ацетатных комплексов немного отличается от ПМР спектра свободного лиганда (рис.) в ПМР спектре комплексов все сигналы водородсодержащих функциональных групп немного смещены в область слабого поля по сравнению с их расположением в ПМР спектре лиганда, что свидетельствует о произошедшей реакции комплексообразования. ПМР спектр комплекса ацетата Zn(II) с L отличается от ПМР спектра свободного лиганда. Положение мультиплетных сигналов метиленовых групп бензольного кольца немного смещаются в область слабого поля, проявляясь при δ 7,50-7,65 и δ 7,80-7,94 м.д. В области сильного поля синглетный сигнал при δ 1,89 м.д. отнесен к сигналу от протонов CH_3 группы ацетатного ацидолиганда.

Смещение всех сигналов, ответственных за водородсодержащие функциональные группы в молекуле лиганда в область слабого поля, а также появление нового сигнала от протонов ацетатного ацидолиганда, свидетельствует о происходящей координации к иону комплексообразователя. Результаты ПМР спектроскопического исследования строения синтезированных комплексов подтвердили выводы полученные методом ИК спектроскопии в части расположения ацидолигандов во внутренней сфере комплексного соединения.

По результатам физико-химических исследований синтезированным комплексам приписано следующее строение.



где M = Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)
 X = Cl⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻,

Список литературы:

1. Балашова И.О., Якущенко И.К., Каплунов М.Г., Клюев М.В. Новые металлокомплексы на основе оксадиазолов как люминесцентные электронотранспортные материалы для органических светоизлучающих диодов // Тез. Докл. XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 2009, Санкт-Петербург, С.231-232
2. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1996.–204 с.
3. Казицына Л.А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. школа, 1971. – 264 с.
4. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов К.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар. –Ташкент: Университет, 2007. –331с.
5. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Пер. с англ. М.: Мир, 1992, 403 с.