NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-6]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427

02.00.00-KIMYO FANLARI
journal.namdu.uz
CHEMICAL SCIENCES

DEGIDROASETIK KISLOTA HOSILALARI ASOSIDA SINTEZ QILINGAN MIS(II) KOMPLEKSLARINING SINTEZI, KRISTALL TUZILISHI VA SPEKTRAL TADQIQOTI

Ramazonov Sanjar Halim o'g'li
Xorazm Ma'mun akademiyasi tayanch doktaranti
E-mail: sanjar3505ramazonov@gmail.com
Tursunov Murod Amonovich
Buxoro davlat universiteti professori, k.f.f.d., professor
E-mail: tursunovma@mail.ru
Xudoyberganov Oybek Ikromovich
Xorazm Ma'mun akademiyasi katta ilmiy xodimi, k.f.f.d., dotsent
E-mail: oybek_hudoyberganov@mail.ru

Annotatsiya. *3-atsetil-6-metil-2H-piran-2,4(3H)-dionning aromatik gidrazidlar bilan kondensatlanishi asosida Cu(II) kompleks birikmalar sintez qilindi. Ularning tarkibi element analiz, tuzilishi IQ- va EPR spektroskopiyasi va roentgen tuzilish tahlil usullari yordamida o'rganildi. Cu(II) ionning xelat kompleks birikmalarida markaziy ion va ikki karra deprotonlangan ligandning trans-[N2O2] donor atomlari orqali besh- va olti a'zoli metallhalqalar tutgan . tekis-kvadrat tuzilishga ega barqaror ammiakli kompleks birikmalar hosil qilishi aniqlandi. Kristall tuzilish va molekulalararo o'zaro ta'sirlar tahlil qilindi.*

Kalit so'zlar: *IQ- va EPR spektroskopiya, diketon, atsilgidrazon, aroilgidrazon, besh- va olti a'zoli metall halqa, roentgen tuzilish tahlil.*

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II), СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕГИДРОАЦЕТИКОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. *В результате конденсации 3-ацетил-6-метил-2H-пиран-2,4(3H)-диона с ароматическими гидразидами синтезированы комплексные соединения Cu(II). Их состав установлен методом элементного анализа, а строение исследовано методами ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Установлено, что ион Cu(II) в хелатных комплексах координируется через донорные атомы типа trans-[N_2O_2] дважды депротонированного лиганда с образованием пяти- и шестичленных металлоциклов, формируя устойчивые аммиачные комплексы с плоско-квадратной геометрией. Проведен анализ кристаллической структуры и межмолекулярных взаимодействий.*

Ключевые слова: ИК- и ЭПР-спектроскопия, дикетон, ацилгидразон, арилгидразон, пяти- и шестичленные металлоциклы, рентгеноструктурный анализ.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTRAL STUDY OF COPPER(II) COMPLEXES BASED ON DERIVATIVES OF DEHYDROACETIC ACID

Abstract. *Copper(II) complex compounds were synthesized via condensation of 3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione with aromatic hydrazides. Their composition was determined by elemental analysis, while the structure was investigated using IR and EPR spectroscopy as well as single-crystal X-ray diffraction. It was established that the Cu(II) ion in the chelate complexes is coordinated through trans-[N_2O_2] donor atoms of the doubly deprotonated ligand, forming five- and six-membered metallacycles and stable ammonia-containing complexes with square-planar geometry. The crystal structure and intermolecular interactions were analyzed.*

Keywords: *IR and EPR spectroscopy, diketone, acylhydrazone, arylhydrazone, five- and six-membered metallacycles, X-ray crystallographic analysis.*

Введение

Производные арилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа дикетонов представляют значительный интерес как системы, способные к прототропным кольчато-цепочечным равновесным формам. Это обусловило выбор арилгидразонов в качестве нуклеофильных реагентов в данной работе. В настоящем

исследовании рассмотрен синтез координационных соединений Cu(II) на основе ацетогидразона и бензоилгидразона 3-ацетил-6-метил-2H-пиран-2,4(3H)-диона.

Анализ литературы

Арилгидразоны 1,3-дикарбонильных соединений, включая дикетоны, широко изучаются как лиганды, обладающие способностью к прототропным таутомерным превращениям и эффективному комплексообразованию с ионами переходных металлов. В литературе сообщается, что такие соединения формируют устойчивые координационные комплексы благодаря наличию донорных атомов кислорода и азота. Комплексы меди(II) с гидразонными лигандами описаны во многих работах и характеризуются разнообразием геометрических структур, включая плоско-квадратные конфигурации. Особый интерес представляют системы, содержащие производные гетероциклических 1,3-дикарбонильных соединений, однако их структурные и спектроскопические свойства остаются изученными недостаточно.

В частности, комплексы меди(II) на основе производных 3-ацетил-6-метил-2H-пиран-2,4(3H)-диона в литературе представлены ограниченно, что указывает на необходимость дальнейшего исследования их координационных и кристаллохимических характеристик.

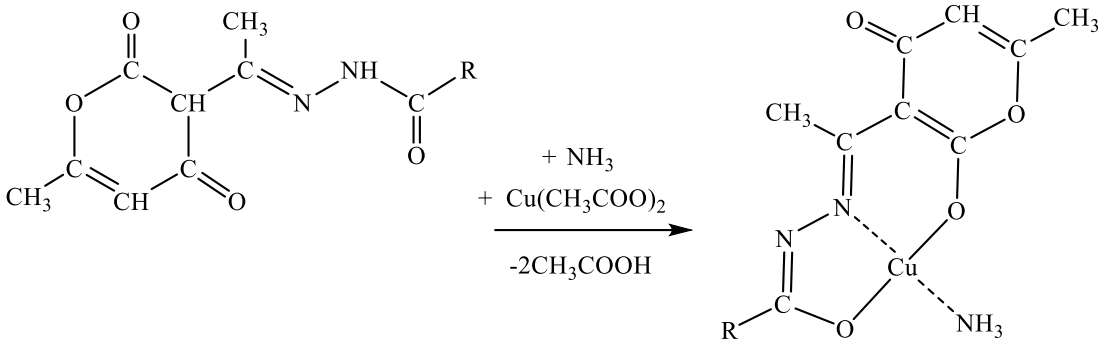
Экспериментальная часть

Качественный анализ строения соединения и идентификацию функциональных групп проводили методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Спектрометр IRSpirit. Измерения выполняли в спектральном диапазоне 7800-350 $см^{-1}$.

Спектры ЭПР записывали на спектрометре ADANI SPINSCAN X EPR Spectrometer. Элементный анализ выполняли с использованием анализатора Thermo Flash 2000 CHNS.

Сбор кристаллографических данных проводили при температуре 292 K с использованием Mo-Kα-излучения (λ = 1.86 Å) на дифрактометре Xcalibur Ruby Oxford Diffraction, оснащённом CCD-детектором и графитовым монохроматором. Сбор и обработку данных осуществляли с применением программного обеспечения CrysAlisPro [7]. Решение структуры выполняли прямыми методами, а уточнение — методом наименьших квадратов по полной матрице в анизотропном приближении для негидрогеновых атомов. Расчёты проводили с использованием пакета SHELX-2014 [8] в среде Olex2 1.2 [8-9].

Синтез комплекса $CuL^1 \cdot NH_3$. К раствору 1.12 г (0.005 моль) H_2L^1, полученного ранее по [3, 5], в 25 мл EtOH постепенно добавляли горячий раствор 1.09 г (0.005 моль) ацетата меди (II) в 15 мл концентрированного аммиака. Из полученного раствора красного цвета, через 5–10 мин выпадали поликристаллы сине-зелёной цвета, которые отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом и высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 (х.ч.). Аналогично синтезированы комплексы $CuL^1 \cdot NH_3$ и $CuL^2 \cdot NH_3$.



H_2L^{1-2} **I**

R= CH_3 ($CuL^1 \cdot NH_3$), R= C_6H_5 ($CuL^2 \cdot NH_3$)

Схема синтеза 1.

Выходы и результаты элементного анализа приведены в табл. 1.

Перекристаллизацией $CuL^1 \cdot NH_3$ из смеси этанол–хлороформ (1:1) получили монокристаллы $C_{10}H_{13}CuN_3O_4$, пригодные для РСА.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе обсуждается строение и свойства комплексных соединений, полученных на основе продуктов конденсации 3-ацетил-6-метил-2H-пиран-2,4(3H)-дион с бензоилгидразид и ацетогидразид.

Взаимодействием водно-аммиачного раствора ацетатов металлов со спиртовыми растворами эквимолярного количества лигандов H_2L^{1-2} синтезированы комплексы состава $CuL^{1-2} \cdot NH_3$ (**I**) [1–5]. По результатам ИК- и ЭПР спектров комплексам с квадратным полиэдром приписано строение I. Методами элементного анализа (табл. 1) **.**

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено/вычислено, %			
				M	C	H	N
$CuL^1 \cdot NH_3$	$C_{10}H_{13}CuN_3O_4$	75	208	21.12/21.18	36.60/36.72	4.29/4.33	13.86/13.76
$CuL^2 \cdot NH_3$	$C_{30}H_{30}Cu_2N_6O_8$	72	217	17.54/17.59	49.33/49.41	4.11/4.19	11.51/11.43

Таблица 1. Выходы и результаты элементного анализа комплексных соединений Cu(II)

ИК- и ЭПР-спектроскопии установлены состав и строение полученных комплексов:Отметим, что аммиачные комплексы хорошо растворяются в органических растворителях и нерастворимы в воде [5, 6].

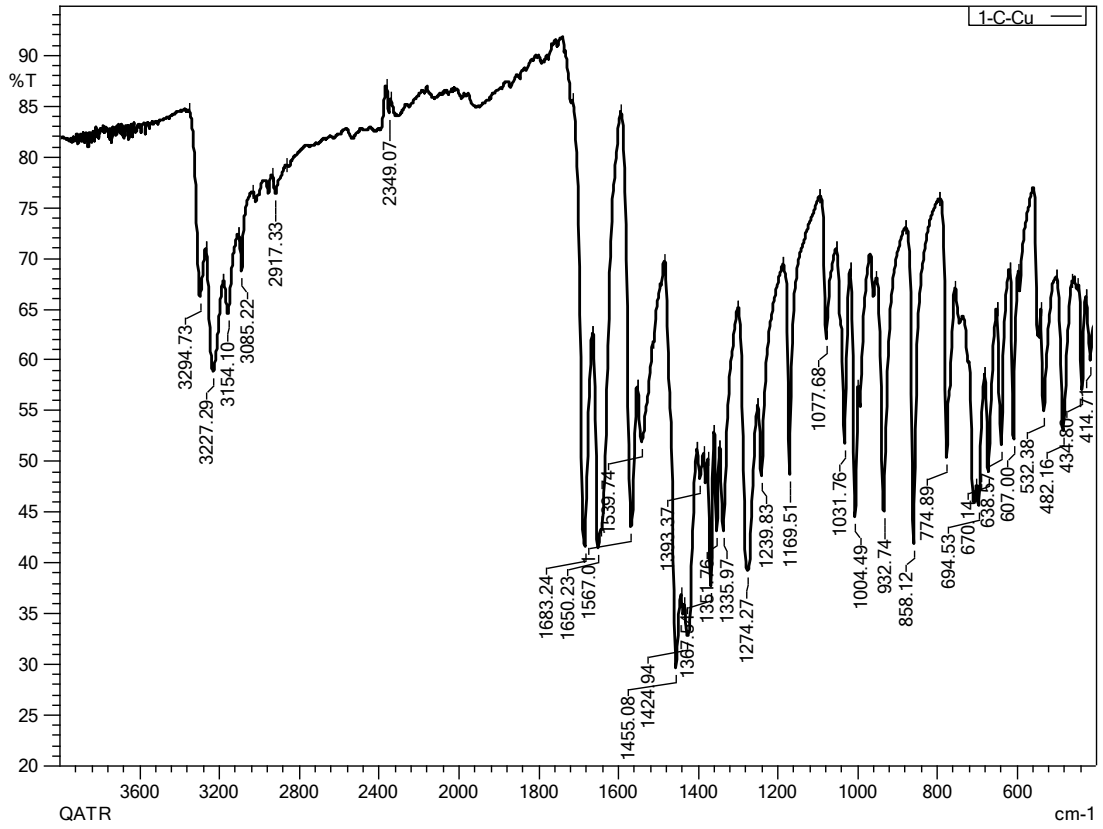
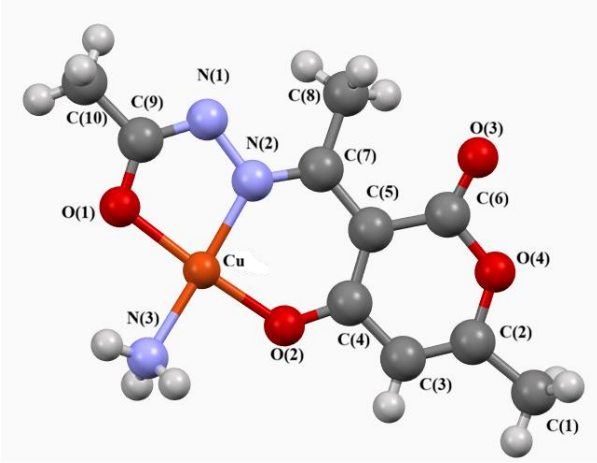


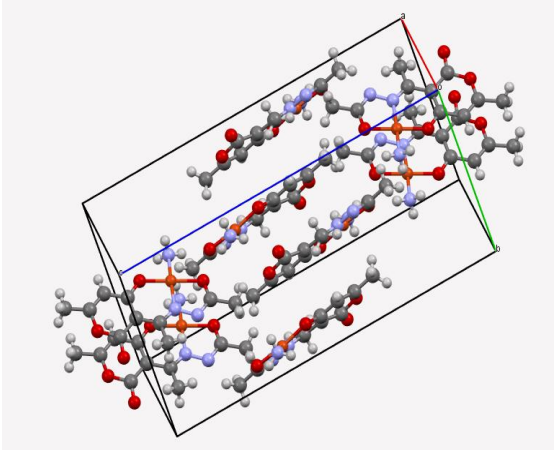
Рис. 1. ИК-спектр первого синтезированного комплекса Cu(II), подтверждающий его координационное строение.

В ИК-спектрах комплексов наблюдаются полосы поглощения в области 3294,73–3227,29 3154,1–3085,22 2917,33–2349,07 $см^{-1}$, которые следует отнести к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы NH_3 [3-6]. В ИК-спектре комплекса отсутствует полоса поглощения выше 1683,24 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы. Ряд полос поглощения средней и сильной интенсивности в областях 1567–1539, 1455–1424, 1393–1367, 1351–1335 $см^{-1}$, обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленного металлоциклов. Частота валентных колебаний связи C–O понижается на 15–25 $см^{-1}$, в то же время значение частоты, характерно для связи C=N, повышается на 5–10 $см^{-1}$, что свидетельствует о координации лиганда к металлу через атомы кислорода [7,9, 11,12].

Дважды депротонированный остаток лиганда H_2L^1 координирован к атому Cu(II) через два атома кислорода и атом азота гидразонной части молекулы. Четвертое место в координационном квадрате занимает донорная молекула NH_3 (рис.2а). Атомы квадрата CuO(1)O(2)N(1)N(2) кристалла лежат в одной плоскости с точностью ±0,02 Å. Упаковка структурных единиц в кристалле молекулы $CuL^1 \cdot NH_3$ показана на рис. 2б. Один из атомов водорода координированной молекулы аммиака участвует в водородной связи: межмолекулярная водородная связь (ММВС) N(3)–H(3)…N(1) с расстоянием 3,326(2) Å; второй атом водорода приводит к образованию центросимметричного димера.



(а)



(б)

Рис. 2. Кристаллическая структура комплексного соединения $CuL^1 \cdot NH_3$ (а) и молекулярная упаковка ячейки (б).

Копланарные металлоциклы – пяти- (CuO(1)C(9)N(1)N(2)) и шестичленный (CuO(2)C(4)C(5)C(7)N(2)) – сопряжены и плоские 0.002–0.0201 Å (табл. 2).

Атом и его отклонение, Å									
C(10) 0.0075	*C(9) 0.0025	*N(1) -0.0022	*N(2) 0.0034	C(8) 0.0042	C(7) 0.0035	*C(5) 0.0019	*C(6) -0.004	O(3) 0.0045	O(4) 0.201
C(2) 0.065	Cu 0.0135	N(3) -0.025	O(1) 0.0135						
*Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.									

Таблица 2. Отклонение атомов от "средних" плоскостей в структуре $CuL^1 \cdot NH_3$

Заключение

В настоящей работе впервые синтезированы координационные соединения Cu(II) на основе производных 3-ацетил-6-метил-2H-пиран-2,4(3H)-диона с ароматическими гидразидами. Строение полученных комплексов подтверждено методами ИК- и ЭПР-спектроскопии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что комплексы обладают плоско-квадратной геометрией, координация осуществляется через атомы кислорода и азота, а также участвует молекула аммиака. Проведённый анализ кристаллической структуры и межмолекулярных взаимодействий подтвердил особенности их супрамолекулярной организации.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. *A. Townshend A., Burns D.T., Lobinski R. at al*. // H. Dictionary of Analytical Reagents, 1993,1st Ed, 5.

2. *Eyup Basaran., Hatice Gamze S., Muhammed T. Muhammed and Senem Akkoc. // ACS Omega.* 2024., V. 9. P. 40172−40181.

3. *Rossmoore, H. W. Handbook of biocide and preservative use*, 1995,1st Ed, 341.

4. *Sheftel, V. O. // Indirect Food Additives and Polymers*: Migration and Toxicology, 2000,1st Ed,196.

5. *Rao, P. V., Narasaiah, A. V.* // Indian Journal of Chemistry Section A, 2003,42, 1896-1899.

6. *Jadhav, S., Munde, A., Shankarwar, S., Patharkar, V., at al* // Journal of the Korean Chemical Society, 2010,54, 515-522.

7. *Cai, R., Yuan, Y., Wang, Z., Guo, C. a tal* // Yue, T. International Journal of Food Microbiology, 2015,214, 145-150.

8. *Benosmane, N., Boutemeur, B., Hamdi, S*. // M. Journal of Fundamental and

9. Applied Sciences, 2016,8, 826-838.

10. *Benkheiraa, F. Z., Amari* // M. Journal Marocain de Chimie Hétérocyclique, 2016,15, 85-91

11. *Парпиев Н.А., Юсупов С.И., Якимович С.И., Шарипов Х.Т.* // Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. Ташкент: Фан.1988. 161 с.

12. *Kotali, A., Nasiopoulou, D. A., Harris, P. A* // . Tetrahedron Letters, 2016,57, 3488-3490.

13. *Ramazonov S.H., Tursunov M.A., Xudoyberganov O.I.* // Degidroasetik kislotasi atsetil gidrazonining sintezi, tuzilishi va xossalari. Development of science 2025 / 10 issue 10. volume 5. p 170-175.

14. *Ben Mohamed, S., Rachedi, Y., Hamdi, M., Le Bideau, F. at al* // European Journal of Organic Chemistry, 2016,2016, 2628-2636.

15. *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.