



**Власенко В.Г.¹, Бурлов А.С.², Кошкинко Ю.В.², Чальцев Б.В.²,
Зубавичус Я.В.³, Лазаренко В.А.⁴, Хрусталева В.Н.^{5,6}**

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ
2-(N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ)БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАТОВ
МЕДИ(II) С 2,2'-БИПИРИДИНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ**

¹НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия,

²НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия,

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁵Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

⁶Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Синтезирован бензоилгидразон-2-(N-тозиламино)бензальдегида (H_2L) - потенциальный тридентатный лиганд (**1**) при координации с металлами. Взаимодействием H_2L и моногидрата ацетата меди $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ в метанольном растворе CH_3OH с добавлением эквимольных количеств 2,2'-бипиридина или 1,10-фенантролина получены моноядерные комплексы **2a,b** (Схема). Структуры комплексов определены методами ИК, ЯМР 1H спектроскопии, магнетохимии и РСА.

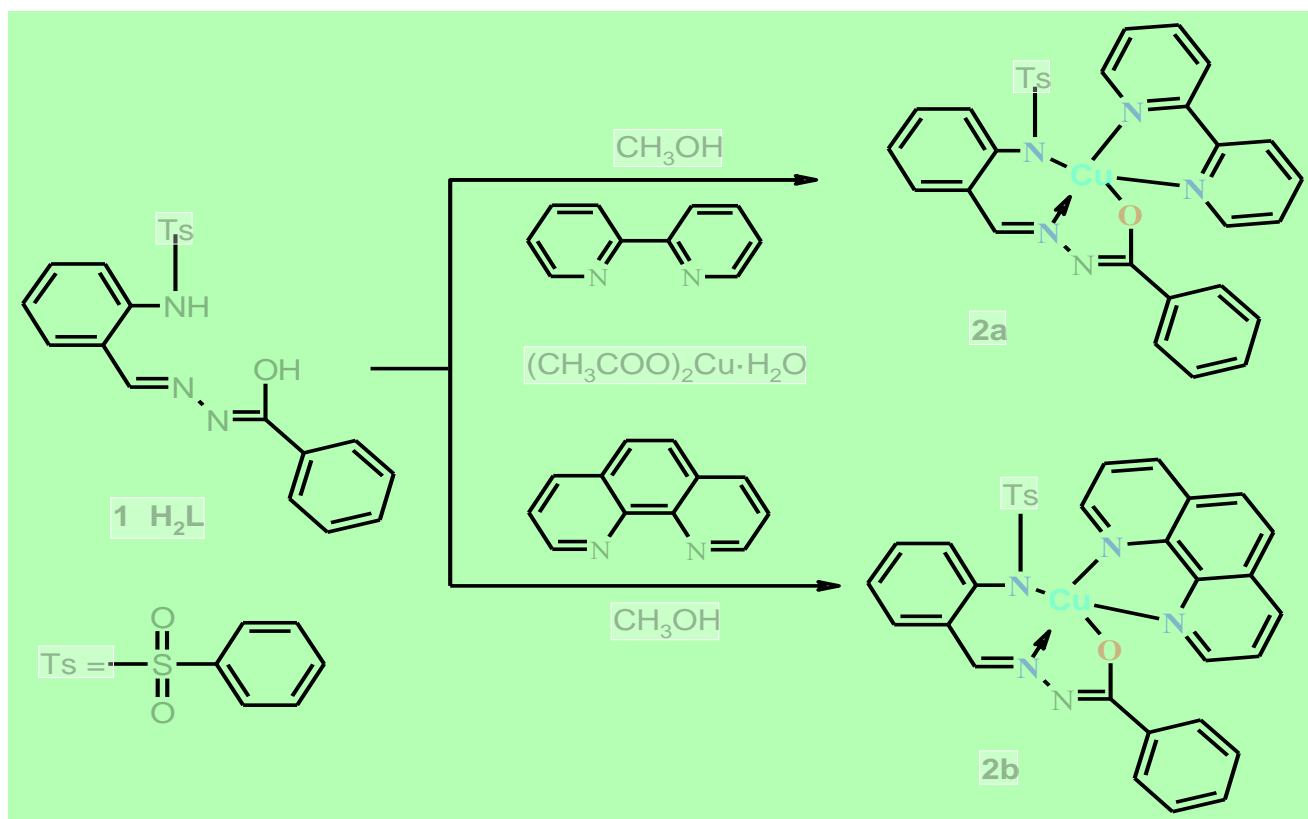


Схема. Синтез комплексов меди **2a,b**



СИНТЕЗ

Аддукт 2a ($M=Cu^{2+}$, $L'=2,2'$ -бипиридин) получали из 0.39 г (0,001 моль) бензоилгиразона-2-(N-тозиламино)бензальдегида, 0.16 г (0,001 моль) бипиридина, 0.2 г (0,001 моль) моногидрата ацетата меди(II). Тёмно-зелёные кристаллы. Выход 0.32 г (52%). Т. пл. $> 250^{\circ}C$

Найдено, %: C 61.65; H 4.24; N 11.53; Cu 10.46.

Для $C_{31}H_{25}N_5O_3SCu$

вычислено %: C 60.92; H 4.12; N 11.46; Cu 10.40.

ИК спектр, $\nu(\text{см}^{-1})$: 1616 с ($C=O$), 1593 ср ($CH=N$), 1378 ос ($asSO_2$), 1353 с, 1294 ср, 1279 с, 1137 ос (sSO_2).

$\mu_{\text{эфф}}=1.87$ М.Б. (295 К)

Аддукт 2b ($M=Cu^{2+}$, $L'=1,10$ -фенантролин) получали из 0.39 г (0,001 моль) бензоилгиразона-2-(N-тозиламино)бензальдегида, 0.2 г (0,001 моль) фенантролина, 0.2 г (0,001 моль) ацетата меди(II) моногидрата. Тёмно-зелёные кристаллы. Выход 0.32 г (50%). Т. пл. = $215-216^{\circ}C$

Найдено, %: C 61.82; H 4.50; N 10.85; Cu 9.78.

Для $C_{33,5}H_{27}N_5O_{3,5}SCu$

вычислено %: C 61.79; H 4.18; N 10.75; Cu 9.76.

ИК спектр, $\nu(\text{см}^{-1})$: 1612 с ($C=O$), 1593 ср ($CH=N$), 1377 ос ($asSO_2$), 1346 ср, 1274 с, 1139 ос (sSO_2).

$\mu_{\text{эфф}}=1.84$ М.Б. (295 К)

В ИК-спектрах комплексов **2a,b**, по сравнению со спектром H_2L (1) исчезают полосы валентных колебаний $\nu(N-H)$ тозилированной аминогруппы при 3215 см^{-1} и полосы поглощения $\nu(C=O)$ 1668 см^{-1} лиганда, а полосы поглощения $\nu_{as}(SO_2)$ и $\nu_s(SO_2)$ понижаются, соответственно, на 20 и 50 см^{-1} , что характерно при образовании хелатных структур. Комплексы парамагнитны при комнатной температуре. Значения $\mu_{\text{эфф}}= 2.0-2.2$ МБ и не меняется с понижением температуры, что свидетельствует о их мооядерном строении и отсутствии заметных межмолекулярных обменных взаимодействий в соединениях $Cu(II)$ (d^9 , $S=1/2$).



Кристаллические структуры комплексов меди 2a,b (см. рис. 1) установлены методом рентгеновской монокристаллической дифракции на станции РСА Курчатовского центра синхротронных исследований (Москва).

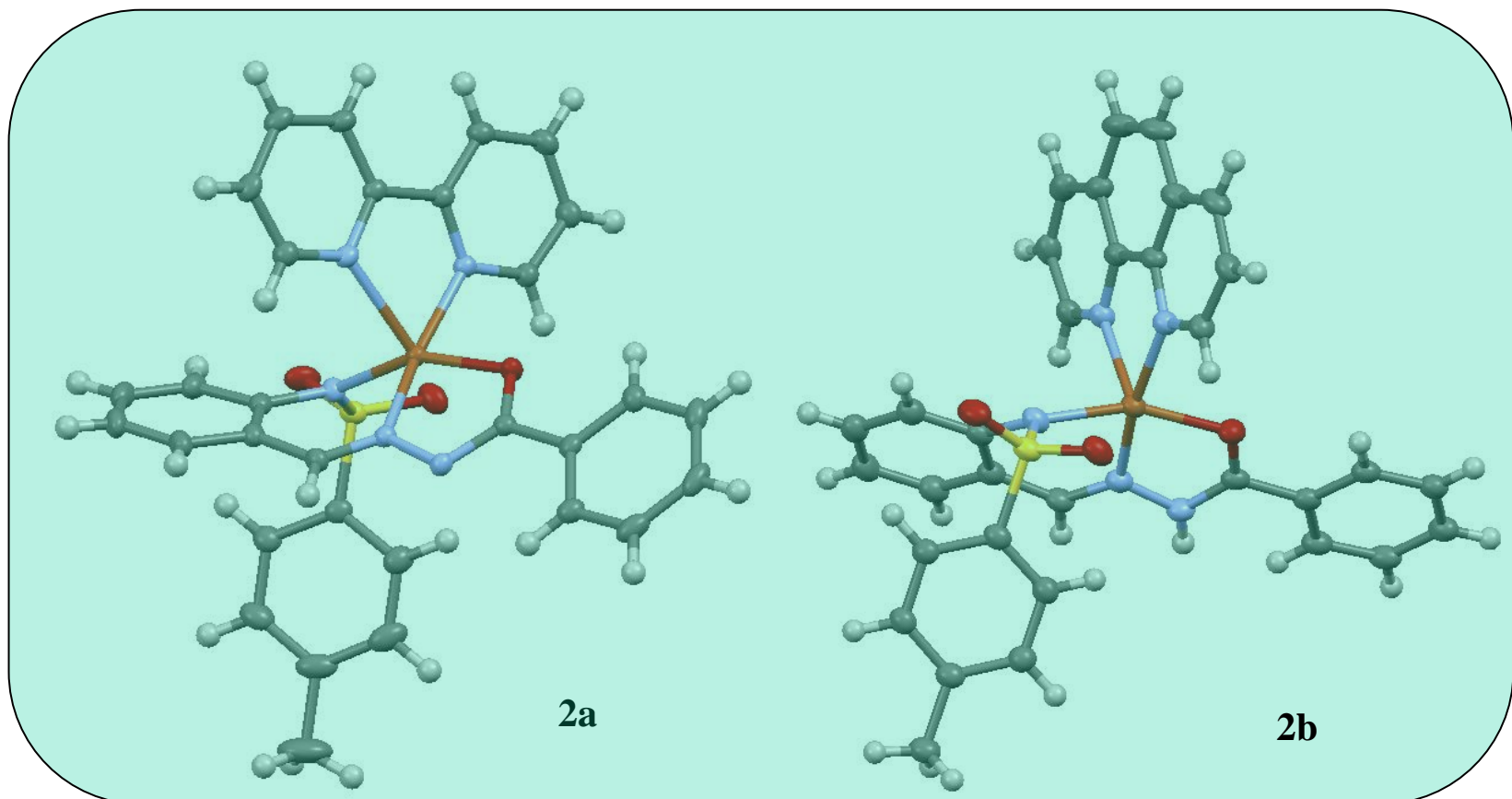


Рис. 1. Молекулярная структура 2a,b

По данным РСА координационный полиэдр иона меди(II) в комплексах **2a** и **2b** представляет сильно искаженную тетрагональную пирамиду. АзOMETиновый лиганд тридентатно координирован к иону меди(II) аминным и азOMETиновыми атомами N ($R = 1.948, 2.012 \text{ \AA}$ (**2a**) и $R = 1.958, 1.980 \text{ \AA}$ (**2b**)) и атомом O ($R = 1.980 \text{ \AA}$ (**2a**) и $R = 1.951 \text{ \AA}$ (**2b**)) гидразонового фрагмента. Кроме того бидентатно координированы через эндоциклические атомы N молекулы 2,2'-бипиридина ($R = 2.013, 2.286 \text{ \AA}$ (**2a**)) или 1,10-фенантролина ($R = 2.027, 2.251 \text{ \AA}$ (**2b**)) (рис. 1) с образованием соответствующих моноядерных аддуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр/2020-01-ИФ)