



Власенко В.Г.¹, Гарновский Д.А.², Ураев А.И.³, Лысенко К.А.⁴,
Бурлов А.С.³, Кощненко Ю.В.³, Зубавичус Я.В.⁵, Тригуб А.Л.⁶

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА АДДУКТОВ ХЕЛАТОВ Cu(II), Ni(II), Zn(II) И Cd(II) НА ОСНОВЕ N,N,S ТРИДЕНТАТНОГО ТОЗИЛАМИНОФУНКЦИОНИЛИЗОВАННОГО ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА С 2,2'-БИПИРИДИНОМ

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

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

³НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н.

Несмеянова, Москва, Россия

⁵Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁶Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Осуществлен синтез аддуктов 2,2'-бипиридина (**bipy**) хелатов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) на основе N,N,S тридентатного тозиламинофункционализованного пиразолсодержащего основания Шиффа (**H₂L**) – продукта конденсации 2-тозиламиноанилина с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-тионом, общей формулы [**MLbipy**] (схема).

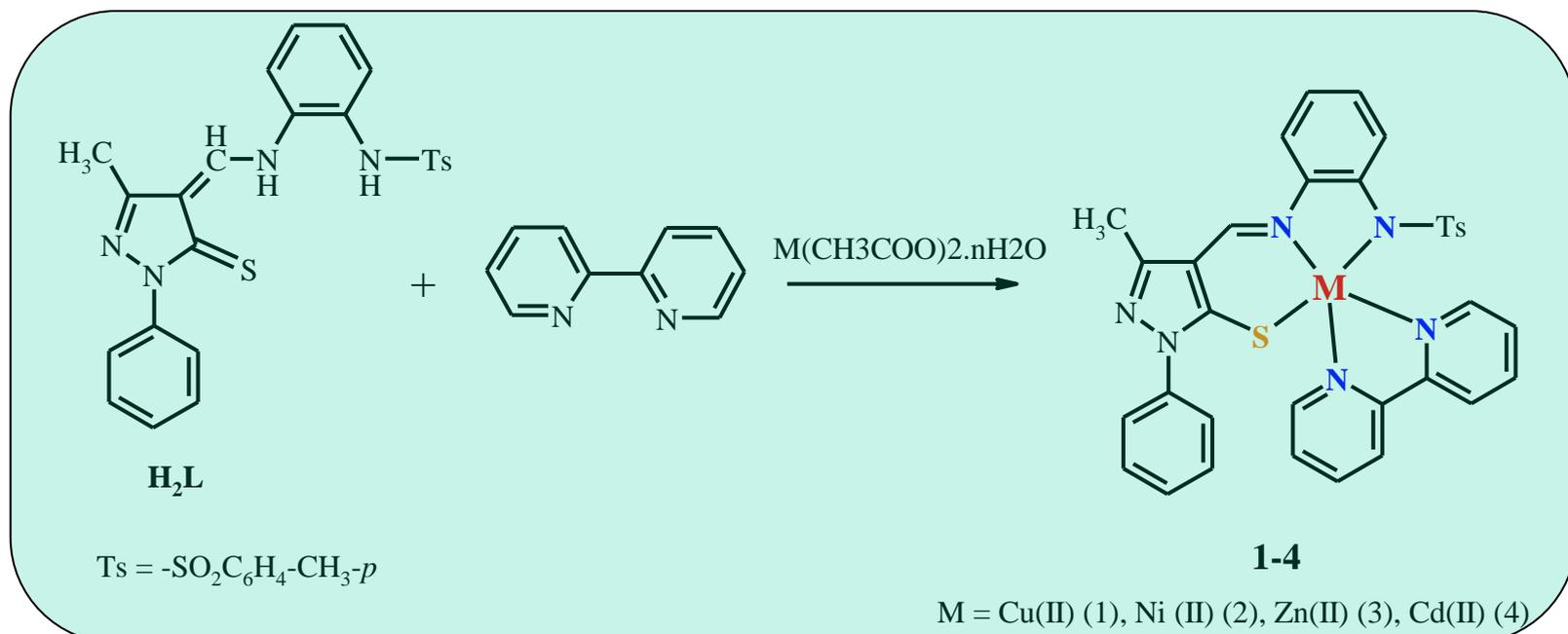


Схема. Синтез комплексов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) 1-4.



Строение и состав комплексов подтверждены данными С, Н, N элементного анализа, ИК спектроскопии и магнетохимических измерений. Локальное атомное строение комплексов **1-4** установлено из анализа EXAFS рентгеновских Ni, Cu, Zn и Cd K-краев поглощения (рис.1). Показано, что ближайшее атомное окружение ионов металлов во всех комплексах **1-4** состоит из 2-х атомов азота, атома S тридентатного лиганда основания Шиффа и 2-х атомов азота 2,2'-бипиридина.

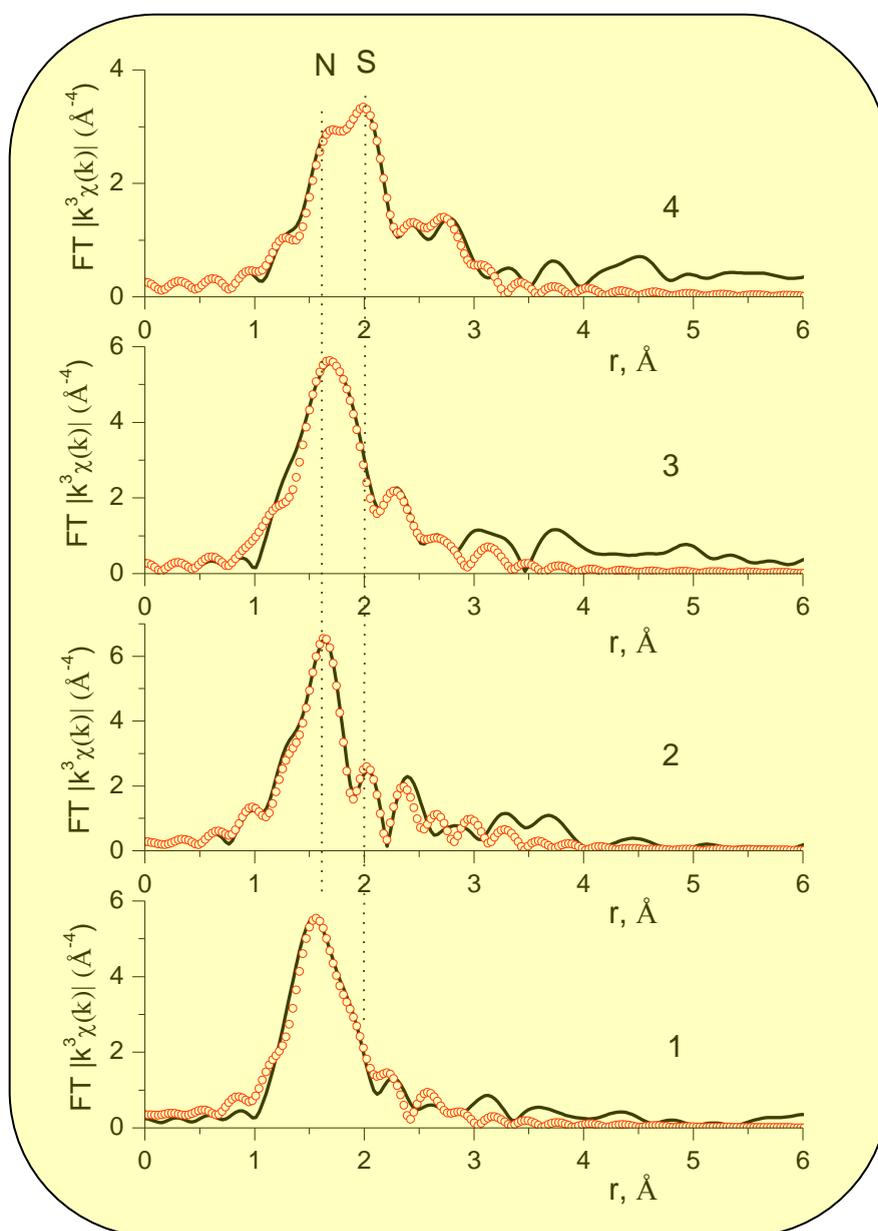


Рис. 1. Экспериментальные (линия) и теоретические (красные кружки) модули Фурье-трансформант EXAFS Cu, Ni, Zn и Cd K- краев для комплексов **1** (1), **2** (2), **3** (3), и **4** (4).



Кристаллическое строение H_2L и аддуктов $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ **1,3,4** доказано результатами РСА (рис. 2). В монокристалле соединения H_2L содержатся две независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами, находящиеся в тиопиразолоновой таутомерной форме. Длины связей $C-C$ в ароматических циклах и двойных связей $N-N$, $N-C$ и $N=C$ в молекуле близки к стандартным значениям. Молекулярные структуры комплексов **1** и **3** близки, координационный полиэдр ионов меди и цинка может быть описан как искаженная тригональная бипирамида, в которой экваториальные позиции занимают аминный атом N , атом S тиопиразолонового фрагмента и атом N координированной молекулы дипиридила. Экваториальные позиции занимают азометиновый и бипиридиновый атомы N . Между $bi\pi$ лигандами соседних молекул комплексов **1** и **3** в монокристалле имеет место π -стэкинг взаимодействие. С кадмием(II) азометиновый лиганд образует центрально-симметричный димер **4** состава $[Cd_2L_2(dipy)_2] \cdot 2CH_3CN \cdot 2CH_3OH$. Образование димера обусловлено координацией атома к иону Cd атома O сульфамидной группы. Координационный полиэдр атома Cd – искаженный октаэдр.

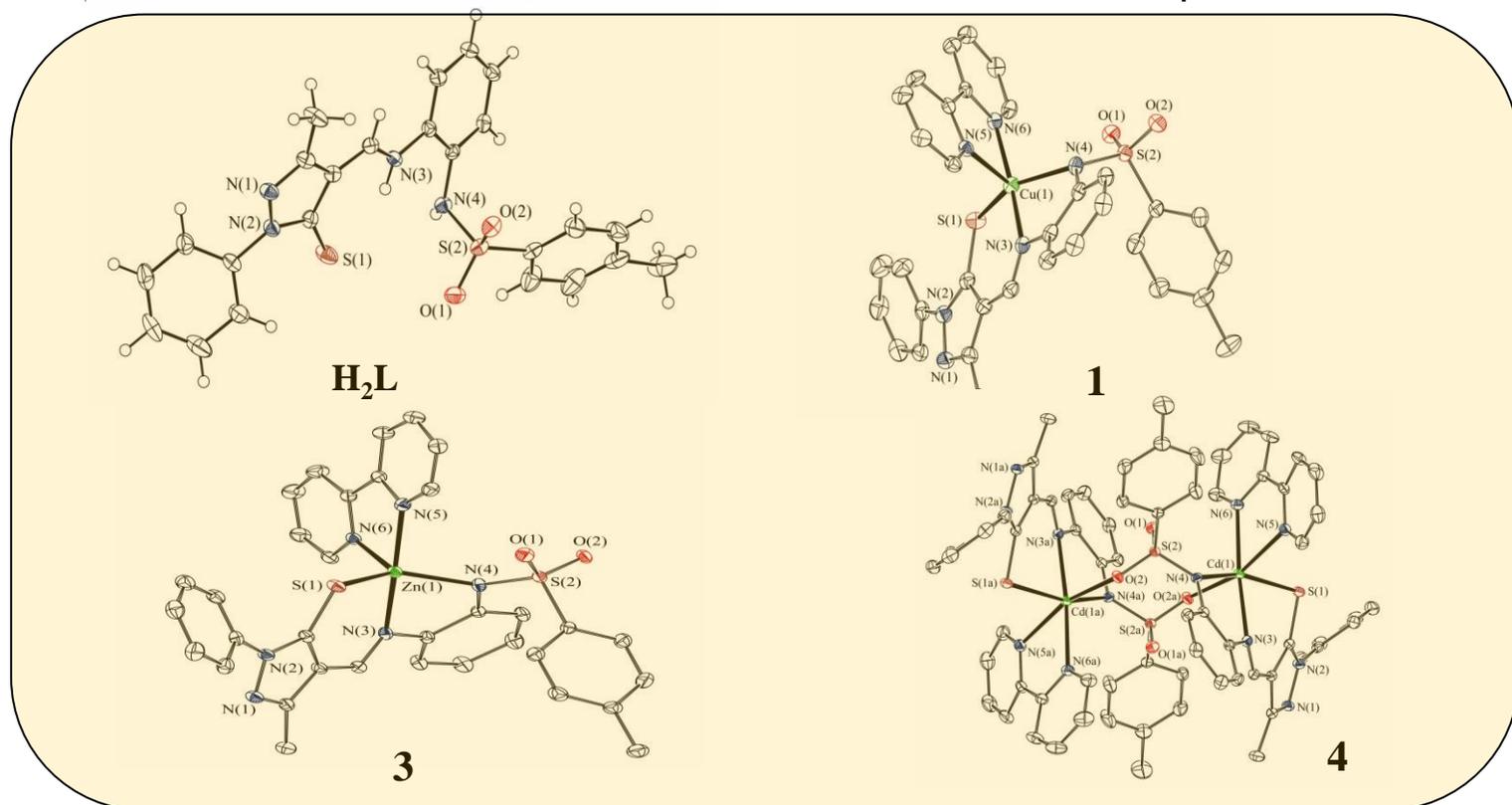


Рис.2. Структуры молекулы H_2L и комплексов **1-4**