

O. Krupka, PhD,
V. Smokal, PhD,
O. Kharchenko, PhD
oksana_kharchenko@ukr.net,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
B. Derkowska-Zielinska, D.Sc.,
Nicolaus Copernicus University in Torun, Torun, Poland

OPTICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON 2-(4-METHACRYLOXYSTYRYL)QUINOLINE

The design and synthesis of new polymer materials with controlled and predictable properties is still a challenge. Photoactive chromophore can be incorporated into a polymer in several different ways: guest-host systems, main chain polymers and side chain polymers. While none of these options are not perfect and each has its advantages and disadvantages. However, the chromophore functionalized polymers were found to be more effective due to: high concentration of the chromophores can be introduced; polymers with chromophore moiety show increased stability of poling induced SHG activity and decrease of the orientation relaxation process; absence of phase separation lessens the scattering losses; such techniques as plasma etching, optically induced index changes, laser ablation, electrical poling can be applied; multilayer phormation assists in easy integration with electronic and optical components.

The principles of design of various molecular photoswitches and logical devices, in particular, those based on the photoisomerization reaction of diarylethylenes have been actively investigated in recent years. Azasubstituted diarylethylenes (DAE) styrylquinolines containing a central double bond and an endocyclic nitrogen atom, have become the subject of interest due to their ability to reversible transformations (photoisomerization and protonation).

In this work, photosensitive polymers were synthesized by radical polymerization of corresponding styrylquinoline derivatives with comonomers methyl methacrylate (MMA) using azobisisobutyronitrile (AIBN) as radical initiator. We present results obtained for thin films of the methacrylic polymers incorporating styrylquinoline side-group as optically active molecule.

Synthesis of 2-(4-methacryloxystryryl)quinolone and 2-(4-methacryloxystryryl)-6-methoxyquinoline was described. The polymers were obtained by free radical polymerization of methacrylic monomers in dimethylformamide with azobisisobutyronitrile as initiator. The products of polymerization were characterized and evaluated by ¹H NMR, UV spectroscopy. Glass transition temperatures were characterized by DSC method. It was found 133°C, 110°C, 130°C, 112°C for P1, P1MMA, P2, P2MMA respectively. Their optical and photochemical properties as well as temperature dependence of the photoluminescence of diarylethylenes have been investigated.

Keywords: Styrylquinoline, photoisomerization, photoluminescence, radical polymerization.

О. Крупка, канд. хим. наук,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Харченко, канд. хим. наук, oksana_kharchenko@ukr.net,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
Б. Дерковска-Зеленська, д-р физ.-мат. наук,
Университет Николая Коперника, Торунь, Польша

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-(4-МЕТАКРИЛОКСИСТИРИЛ)ХИНОЛИНА

Описан синтез 2-(4-метакрилоксистирил)хинолина и 2-(4-метакрилоксистирил)-6-метоксихинолина. Синтезированные полимеры с диарилэтиленовым фрагментом были получены по свободнорадикальному механизму полимеризации. Полимеризацию проводили в растворе диметилформамида, в качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил. Строение полученных полимеров и исследование их фотохимических свойств проводили с помощью ¹H ЯМР, УФ-спектроскопии. Температуры стеклования были получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: стирилхинолин, фотоизомеризация, фотолюминесценция, радикальная полимеризация.

УДК [548.73+543.421/.424.54-74]:54-386(546.47+547.484.34)
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).16](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).16)

О. Штоквиш, пров. інж.
olej@meta.ua,
Л. Коваль, канд. хім. наук,
ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
В. Дьяконенко, канд. хім. наук,
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна
В. Пехньо, д-р хім. наук,
ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

БУДОВА КОМПЛЕКСУ ЦИНКУ З ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Уперше отримано та структурно охарактеризовано біядерний комплекс Zn(II) із циклогексилацетоацетатом складу [Zn₂(C₁₀H₁₅O₃)₄(C₂H₅OH)₂]: кристали триклинної сингонії з просторовою групою P-1; a = 7,6530(4), b = 12,2412(8), c = 12,9102(9) Å; α = 90,198(5), β = 101,071(5), γ = 96,937(5) град. За даними ІЧ спектроскопії циклогексилацетоацетат координується до атомів цинку в депротонованій формі бідентатно з утворенням металоциклів хелатного типу. Будова комплексу аналогічна будові раніше одержаних координаційних сполук кобальту й нікелю з циклогексилацетоацетатом.

Ключові слова: цинк, кетоестер, циклогексилацетоацетат, біядерна структура, РСА.

Вступ. Галузі використання β-дикарбонільних сполук металів, зокрема цинку, досить різноманітні, що обумовлює практичний і теоретичний інтерес до цього класу сполук. Так, вони застосовуються як каталізатори деяких органічних реакцій [1], як прекурсори для одержання оксидних плівок і металовмісних покриттів різного призначення [2], в аналітичній хімії, медицині [3]. Дикарбонільні комплекси цинку (переважно β-дикетонати) досліджуються також як люмінесцентні матеріали, інгібітори (в суміші з органічними антиоксидантами) високо-температурного аутоокиснення галогенованих та епоксидних полімерів [4] та інгібітори корозії м'якої сталі

[5]. Біс(етилацетоацетато)цинк(II) запатентований як термостабілізуєча присадка вінілгалідних полімерів [6]. Комплекси з β-дикарбонільними лігандами, зокрема й цинку, проявляють високу противірусну активність [7], що особливо актуально в аспекті створення нових ефективних препаратів для хіміотерапії вірусних інфекцій.

Комплекси біометалів з естерами ацетооцтової кислоти та вищих спиртів мають високу розчинність в органічних розчинниках, не містять шкідливих для довкілля й людини елементів, проявляють високі трибологічні властивості у складі модельних мастильних композицій на основі етиллаурату, а отже є перспективними для

© Штоквиш О., Коваль Л., Дьяконенко В., Пехньо В., 2020

розробки поліфункціональних присадок до екологічно безпечних біобазованих технічних олив [8, 9].

Нами розроблено методику, що дозволяє одержувати металокомплекси з β -кетоестерами у монокристалічному стані, та отримано ряд нових сполук Co(II) , Ni(II) і Zn(II) цього типу [10, 11, 12]. Аналіз даних РСА для них і літературних даних для аналогів, свідчить, що кількість металоцентрів у їхніх структурах, незалежно від природи металу чи будови спиртового фрагменту, визначається наявністю в реакційній суміші компонентів, здатних виступати додатковими лігандами й донорними властивостями таких компонентів. Раніше ми повідомляли про тримерну будову комплексу цинку з *трет*-бутилацетоацетатом, що синтезований у середовищі толуолу в сухих умовах із застосуванням диетилцинку як прекурсорі [13]. У цій роботі описано синтез, кристалічну будову та ІЧ спектри вперше отриманого димерного комплексу цинку з циклогексилацетоацетатом $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$.

Об'єкти й методи досліджень. Описаний комплекс, синтезовано у кристалічній формі за температури $+8^\circ\text{C}$ за методикою, наведеною в [10]. $0,05\text{ г ZnCl}_2$ ($0,37\text{ ммоль}$) розчиняли в 1 мл етанолу (азеотроп з водою, $95,5\%$ об. спирту), додавали $0,133\text{ мл}$ ($0,74\text{ ммоль}$) свіжоперегнаного циклогексилацетоацетату, суміш перемішували. Пробірку з розчином вміщували в герметичну місткість, куди ставили посудину з $0,2\text{ мл}$ ($1,48\text{ ммоль}$)

триетиламіну. Місткість герметизували й залишали в холодильнику на чотири дні. Кристали фільтрували на скляному фільтрі Шотта № 4 (100) (для відділення тонких порошків побічних продуктів і продуктів вивітрювання), промивали декілька разів етанолом і сушили на повітрі не більше кількох годин. Вихід – $0,10\text{ г}$ ($28,5\%$).

ІЧ-спектри реєстрували в таблетках KBr у діапазоні $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ на спектрометрі Specord M-80, оснащеному IBM-сумісною операційною системою.

Параметри елементарної комірки й інтенсивності відбиттів виміряні на дифрактометрі "Xcalibur-3" ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування) за 173 К .

Структуру розшифровано прямим методом у комплексі програм SHELXTL [14]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини й уточнено за моделлю "наїзника" з $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eqв}}$ неводневого атома, який пов'язаний із цим водневим ($n=1,5$ для метильних груп і $n=1,2$ для інших атомів водню). Структуру уточнено за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Кристалографічні дані й параметри експерименту наведено в табл. 1. Координати атомів, а також повні таблиці з довжинами зв'язків і валентними кутами задепоновано в Кембриджському банку структурних даних (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Таблиця 1

Кристалографічні дані й основні параметри уточнення комплексу $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$	
Параметри	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{14}\text{Zn}_2$
Молекулярна маса	955,75
Сингонія, просторова група	Триклінна, $P-1$
Параметри елементарної комірки	$a = 7,6530(4)$, $b = 12,2412(8)$, $c = 12,9102(9)\text{ Å}$; $a = 90,198(5)$, $b = 101,071(5)$, $\gamma = 96,937(5)\text{ град}$.
Об'єм елементарної комірки	$1177,81(13)\text{ Å}^3$
Z (кількість молекул на елементарну комірку)	1
$d_{\text{обч}}$ (густина розрахована з даних РСА)	$1,347\text{ г/см}^3$
μ (коефіцієнт поглинання рентг. випромінювання)	$1,080\text{ мм}^{-1}$
$F(000)$ (кількість електронів на елементарну комірку)	508
Розміри кристала, мм	$0,6 \cdot 0,4 \cdot 0,3$
Діапазони індексів	$-11 \leq h \leq 11$, $-17 \leq k \leq 17$, $-16 \leq l \leq 18$
Зібрано відбиттів	12386 / 7326 / 6151
загалом / незалежних / спостережених	
$T_{\text{max}} / T_{\text{min}}$ (максимальне / мінімальне пропускання)	1,0000 / 0,70589
Дані / обмеження / параметри	7326/7/286
Критерій збіжності даних (S)	1,052
Кінцеві R [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0453$, $wR_2 = 0,1054$
Кінцеві R (всі дані)	$R_1 = 0,0543$, $wR_2 = 0,1154$
CCDC	2058278

Результати досліджень і їхнє обговорення. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують утворення хелатного комплексу Zn(II) . Порівняно зі спектром вихідного циклогексилацетоацетату спостерігається зсув смуг поглинання $\nu(\text{C=O})$ $1740, 1716\text{ см}^{-1}$ і $\nu(\text{C=C})$ $1644, 1624\text{ см}^{-1}$ у бік низьких частот 1612 см^{-1} , що обумовлено зменшенням порядку цих зв'язків унаслідок перерозподілу електронної густини у процесі утворення донорного зв'язку з катионом Zn^{2+} . Для ІЧ-спектру комплексу, як і для спектрів ацетилацетонатів [15] і подібних сполук, одержаних нами раніше [10, 12], притаманні такі характеристичні смуги поглинання: валентні коливання алкільних замісників $\nu(\text{C-H})$ – $2936, 2860\text{ см}^{-1}$; $\nu(\text{C=O})$ і $\nu(\text{C=C})$ – 1612 см^{-1} ; $\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{C-H})$ – 1532 см^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ і $\nu(\text{C-CH}_3)$ – 1252 см^{-1} ; $\delta(\text{C-H})$ – 1172 см^{-1} . Про енолізацію кетоестера й утворення хела-

тних циклів свідчить поява смуги поглинання позаплщинного деформаційного коливання зв'язку хелатного циклу (при атомах C3 і C13 структури) $\pi(\text{C-H})$ – 784 см^{-1} і валентних коливань $\nu(\text{M-O})$ – $456, 416\text{ см}^{-1}$.

За даними рентгеноструктурного аналізу молекулярна будова досліджуваного комплексу відповідає формулі $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$. Це біядерний комплекс, молекули якого розташовані у спеціальному положенні відносно центрів інверсії кристалічної ґратки (рис. 1).

Атом C21 структури розупорядкований за двома позиціями із заселеністю 73 і 27% , що можна пояснити певною конформаційною свободою етильного фрагменту спирту, який бере участь лише у Ван дер Ваальсових взаємодіях. На рис. 1, для спрощення, наведено лише розупорядковану частину із заселеністю 73% , атоми водню, окрім задіяних у формуванні водневого зв'язку – опущені. Теплові еліпсоїди наведені з 50% об'ємом.

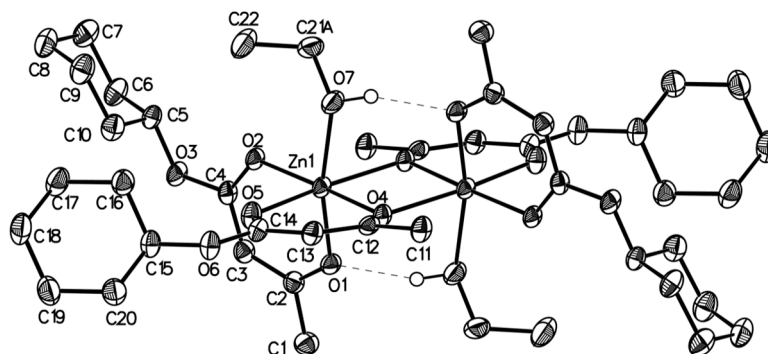


Рис. 1. Молекулярна структура комплексу цинку з циклогексилацетоацетатом (атоми без назв пов'язані з названими операцією симетрії 1-X, 2-Y, 1-Z і позначені в тексті індексом "1")

Координаційний поліедр атому Zn – викривлений октаедр, утворений шістьма атомами кисню. В екваторіальному положенні розташовано 4 атоми кисню, які належать до трьох молекул лігандів: двох бідентатно-хелатно координованих термінального (O2) і місткового (O4, O5) і монодентатно координований (O4') від місткового ліганду, що формує хелатний цикл з іншим атомом цинку. В аксіальному положенні розташовані атоми кисню, один із яких (O1) належить до термінального ліганду, а інший (O7) до координованої молекули етанолу. У координаційному поліедрі довжини зв'язків Zn–O (Zn1–O1 і Zn1–O2) термінальних лігандів складають 2,0345(13), 2,0373(13) і є коротшими порівняно зі зв'язками Zn–O місткових лігандів (Zn1–O4 і Zn1–O5) [2,0543(13), 2,0918(15) Å],

найдовшим зв'язком у комплексі є зв'язок Zn1–O7 із нейтральною молекулою етанолу, який складає 2,1518(14) Å. Валентні кути O–Zn–O в координаційному поліедрі змінюються в межах 80,56(5)–104,92(5)° (табл. 2).

Зв'язок між центральними атомами комплексу, додатково стабілізований двома водневими зв'язками атомів водню гідроксильних груп молекул етанолу (H7) і енольних атомів кисню термінальних лігандів іншого ядра (O1'). Довжина зв'язку (D–A) складає 2,811(2) Å, зв'язку (H–A) – 1,963(11) Å, кут D–H–A становить 160,8(18)°. У молекулярних кристалах комплексу, молекули упаковані стопками паралельно осі *a* (рис. 2). Специфічні міжмолекулярні взаємодії – відсутні. Молекули взаємодіють між собою за рахунок сил Ван дер Ваальса.

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків (Å) і вибрані валентні кути (град)

Довжини зв'язків, Å				Валентні кути, град			
Зв'язок	Довжина	Зв'язок	Довжина	Кути	Градуси	Кути	Градуси
Zn1–O1	2,0345(13)	C3–C4	1,420(3)	O1–Zn1–O4	91,97(5)	O4–Zn1–O7	83,33(6)
Zn1–O2	2,0373(13)	O2–C4	1,248(2)	O1–Zn1–O4 ¹	85,00(5)	O5–Zn1–O7	94,80(6)
Zn1–O4 ¹	2,1841(13)	O3–C4	1,349(2)	O1–Zn1–O5	97,28(6)	O7–Zn1–O4 ¹	82,28(6)
Zn1–O4	2,0543(13)	O4–C12	1,300(2)	O2–Zn1–O1	90,83(5)	C2–O1–Zn1	124,89(12)
Zn1–O5	2,0918(15)	C12–C13	1,369(3)	O2–Zn1–O4 ¹	104,92(5)	C2–C3–C4	125,08(17)
Zn1–O7	2,1518(14)	C13–C14	1,425(3)	O2–Zn1–O5	84,91(5)	O2–C4–O3	119,83(16)
O1–C2	1,284(2)	O5–C14	1,238(2)	O2–Zn1–O7	95,01(6)	C4–O2–Zn1	123,37(12)
C2–C3	1,383(3)	O6–C14	1,350(2)	O4–Zn1–O4 ¹	80,56(5)	C12–O4–Zn1	124,22(11)
				O4–Zn1–O5	89,53(5)	C12–C13–C14	125,51(19)
				O1–Zn1–O4	91,97(5)	O5–C14–C13	128,01(19)

¹1-X, 2-Y, 1-Z

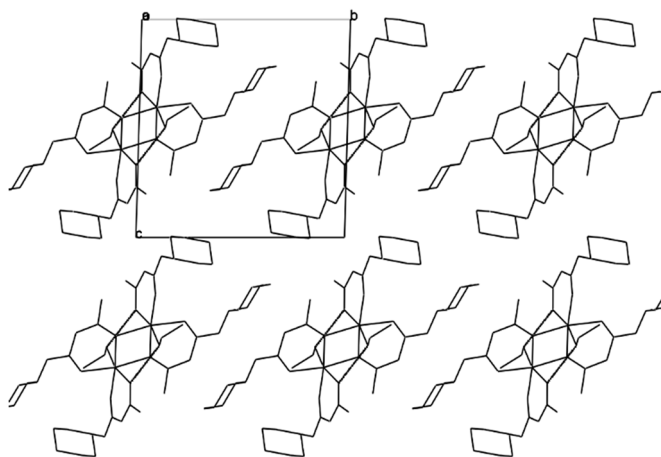


Рис. 2. Фрагмент кристалічної упаковки комплексу вздовж осі *a*

Висновки. Уперше отримано комплекс цинку з циклогексилацетоацетатом, молекулярна будова якого за даними РСА відповідає формулі $[Zn_2(C_{10}H_{15}O_3)_4(C_2H_5OH)_2]$. Координаційний поліедр атома цинку – викривлений окта-

едр, утворений атомами кисню двох хелатних ацидополігандів, молекули етанолу й атомом кисню місткового ліганду, що формує хелатний цикл з іншим атомом цинку біядерної молекули. Структура додатково стабілізована

водневими зв'язками між атомами водню ОН-групи етанолу та енольного оксигену термінального ліганду іншого ядра. Молекулярна будова описаного комплексу повторює будову сполук Co(II) і Ni(II) , одержаних раніше за аналогічною методикою. Отже, означена методика дозволяє отримувати в монокристалічному стані біядерні комплекси Co(II) , Ni(II) , а також Zn(II) на основі естерів ацетооцтової кислоти з однаковою будовою координаційної сфери. Аналіз структурних даних свідчить, що будова цих комплексів, зокрема кількість металоцентрів у структурах, незалежно від природи центрального атому чи будови спиртового фрагменту, визначається наявністю в реакційній суміші компонентів, здатних доповнювати координаційну сферу металу у процесі комплексоутворення.

Список використаної літератури

1. Reduction of carbonyl compounds by a silane in the presence of a zinc catalyst : US Patent US 2001/0034464 A1 : Appl. № 09/836,682 / H. Mimoun. – Pub. Date: 25.10.2001.
2. Synthesis and characterization of zinc AP-MOCVD precursors and their utility in the growth of ZnO / J. S. Matthews, O. O. Onakoya, T. S. Ouattara, R. J. Butcher // Dalton Trans. – 2006. – Vol. 31. – P. 3806–3811.
3. Nicolas P. E. B. Exploration of the medical periodic table: towards new targets / P. E. B. Nicolas, J. S. Peter // Chem. Commun. – 2013. – Vol. 49. – P. 5106–5131.
4. Ингибирование процесса окисления эпоксидных полимеров смесями ионов ацетилацетоната металлов 2 и 8 групп / Т. В. Крюк и др. // Укр. хим. журн. – 2002. – № 5. – С. 58–62.
5. Mahdavian M. Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel / M. Mahdavian, M. M. Attar // Corros. Sci. – 2009. – Vol. 2. – P. 409–414.
6. Preparation of zinc ethyl acetoacetate chelate : US Patent 3453300 / A. C. Backus, L. L. Wood. – Pub. Date: 01.07.1969.
7. From Ligand to Complexes: Inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Integrase by β -Diketone Acid Metal Complexes / M. Sechi, A. Bacchi, M. Carcelli, C. Compari, E. Duce, E. Fiscaro, D. Rogolino, P. Gates, M. Derudas, L. Q. Al-Mawsawi, N. Neamati // J. Med. Chem. – 2006. – Vol. 14. – P. 4248–4260.
8. Biomimetic Approach to the Design of Anticorrosive Additives To Eco-Friendly Lubricating Compositions / V. I. Dzyuba, L. I. Koval, O. L. Ilitska, V. I. Pechnyo // Physics and chemistry of solid state. – 2011. – Vol. 2. – P. 517–520.
9. Координаційні сполуки металів життя та біолігандів як модельні добавки до екобезпечних мастильних композицій / Л. І. Коваль та ін. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6. – № 1. – С. 147–164.

O. Shtokvish, lead engineer

olej@meta.ua,

L. Koval, PhD,

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

V. Dyakonenko, PhD,

State Scientific Institution "Institute for Single Crystals", NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

V. Pechnyo, Dr. Sci.,

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

STRUCTURE OF THE ZINC COMPLEX WITH CYCLOHEXYL ACETOACETATE

Binuclear complex of Zn(II) with cyclohexyl acetoacetate was obtained and structurally characterized for the first time. According to structural data, the crystal system is triclinic, space group $P-1$; $a = 7.6530(4)$, $b = 12.2412(8)$, $c = 12.9102(9)$ Å; $\alpha = 90.198(5)$, $\beta = 101.071(5)$, $\gamma = 96.937(5)$ deg. The molecular structure corresponds to the formula $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH})_2]$. The complex is located in a special position to the symmetry center of the unit cell. The coordination polyhedrons of the Zn atoms are the same distorted octahedrons formed by six oxygen atoms. Each formed by 4 oxygen atoms in the equatorial position, which belong to three ligand molecules: terminal ligand (2 oxygen atoms) and bridged ligand (1 oxygen atom) which chelate the zinc atom of the named polyhedron and 1 oxygen atom belong to a bridged ligand that chelates the other nucleus and monodentantly coordinated to mentioned one. Two oxygen atoms occupy an axial position, one of which belongs to the terminal ligand, mentioned above and the other to the coordinated ethanol molecule. The bond between the complex nuclei is stabilized by two hydrogen bonds formed by the hydrogen atoms from hydroxyl groups of ethanol molecules and the enol oxygen atoms of the terminal ligands of the other nucleus. The compound was also characterized by IR-spectroscopy, characteristic bands (cm^{-1}) are: $\nu(\text{C-H}) - 2936, 2860$, $\nu(\text{C=O})$ & $\nu(\text{C=C}) - 1612$, $\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{C-H}) - 1532$, $\nu(\text{C=O})$ & $\nu(\text{C-CH}_3) - 1252$, $\delta(\text{C-H}) - 1172$, $\pi(\text{C-H}) - 784$, $\nu(\text{M-O}) - 456, 416$. IR spectroscopy data confirm the bidentate coordination of cyclohexyl acetoacetate to zinc atoms in deprotonated form with the formation of chelated metalocycles. The structure of the complex is similar to the structures of cobalt and nickel complexes with cyclohexyl acetoacetate. Analysis of XRD-data (which are supplemented with this work) for Co(II) , Ni(II) and Zn(II) complexes with acetoacetic acid esters shows that their structure, in particular the number of metal centers in the structures, regardless of the nature of the central atom or the alcohol fragment, but determined the presence of components capable of complementing the coordination sphere of the metal in reaction media.

Keywords: zinc, keto ester, cyclohexylacetoacetate, binuclear structure, XRD.

O. Shtokvish, ved. inzh.

olej@meta.ua

Л. Коваль, канд. хим. наук,

ИОНХ им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

В. Дьяконенко, канд. хим. наук,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина

В. Пехньо, д-р хим. наук,

ИОНХ им. В. И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, Украина

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Впервые получен и структурно охарактеризован биядерный комплекс Zn(II) с циклогексилацетоацетатом состава $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH})_2]$: кристаллы триклинной сингонии с пространственной группой $P-1$, $a = 7.6530(4)$, $b = 12.2412(8)$, $c = 12.9102(9)$ Å; $\alpha = 90.198(5)$, $\beta = 101.071(5)$, $\gamma = 96.937(5)$ град. По данным ИК-спектроскопии циклогексилацетоацетат координируется к атомам цинка в депротонированной форме бидентатно с образованием металоциклов хелатного типа. Строение комплекса аналогично строению ранее синтезированных координационных соединений кобальта и никеля с циклогексилацетоацетатом.

Ключевые слова: цинк, кетозэфир, циклогексилацетоацетат, биядерная структура, РСА.

10. Штоквиш О. О. Синтез та дослідження комплексів кобальту(II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів / О. О. Штоквиш, Л. І. Коваль, В. І. Пехньо // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81. – № 12. – С. 92–98.

11. Будова комплексів Ni(II) з циклогексил-, трет бутіл- та трет амінацетоацетатом / О. О. Штоквиш та ін. // Укр. хим. журн. – 2018. – Т. 84. – № 3. – С. 13–19.

12. Структура комплексів кобальту(II) з трет бутіл ацетоацетатом / О. О. Штоквиш та ін. // Укр. хим. журн. – 2017. – Т. 83. – № 5. – С. 34–37.

13. Shtokvish O. O. Crystal structure of hexakis(μ -4-*tert*-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)triazinc / O. O. Shtokvish, L. I. Koval, V. I. Pechnyo // Acta Crystallogr. E. – 2014. – Vol. 70. – P. 483–485.

14. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. C – 2015. – Vol. 71. – P. 3–8.

15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991.

References

1. Mimoun H., U.S. Pat., Appl. No.: 09/836,682., Pub. No.: US 2001/0034464 A1, Pub. Date: Oct. 25, 2001.
2. Matthews J.S., Onakoya O.O., Ouattara T.S., Butcher R.J. Dalton Trans., 2006, 31, 3806–3811.
3. Nicolas P.E.B., Peter J.S. Chem. Commun., 2013, 49, 5106–5131.
4. Krjuk T.V., Mihal'chuk V.M., Volnjanskaja R.I., Nikolaevskij A.N. Ukrainian Chemistry Journal, 2002, 68(5), 58–62. (In Russian)
5. Mahdavian M., Attar M.M. Corros. Sci., 2009, 51(2), 409–414.
6. Backus A.C., Wood L.L., U.S. Pat., Appl. No.: US3453300DA, Pub. Date: July 1, 1969.
7. Sechi M., Bacchi A., Carcelli M., Compari C., Duce E., Fiscaro E., Rogolino D., Gates P., Derudas M., Al-Mawsawi L.Q., Neamati N. J. Med. Chem., 2006, 49(14), 4248–4260.
8. Dzyuba V.I., Koval L.I., Ilitska O.L., Pechnyo V.I. Physics and Chemistry of Solid State, 2011, 12(2), 517–520.
9. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilitska O.L., Pechnyo V.I., Mischuk O.O., Him. Fiz. Tehnol. Poverhni, 2015, 6(1), 147–164. (In Ukrainian)
10. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pechnyo V.I. Ukrainian Chemistry Journal, 2015, 81(12), 92–98. (In Ukrainian)
11. Shtokvish O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pechnyo V.I., Ukrainian Chemistry Journal, 2018, 84(3), 13–19. (In Ukrainian)
12. Shtokvish O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pechnyo V.I., Ukrainian Chemistry Journal, 2017, 83(5), 34–37. (In Ukrainian)
13. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pechnyo V.I. Acta Crystallogr., 2014, E70, 483–485.
14. Sheldrick G. M., Acta Crystallogr., 2015, C71, 3–8.
15. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Moscow, Mir, 1991, 536 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 15.11.2020