

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54-386:547.234:546.732+546.742

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ТЕТРАГИДРАТА МАЛЕАТА ТРИС(БЕНЗГИДРАЗИД)КОБАЛЬТА(II)
[Co(L¹)₃](Mal) · 4H₂O И ГИДРАТА МАЛЕАТА
ТРИС(ФЕНИЛАЦЕТГИДРАЗИД)НИКЕЛЯ(II) [Ni(L²)₃](Mal) · H₂O[#]

© 2019 г. В. С. Сергиенко^{1,2,*}, Т. В. Кокшарова³, М. Д. Суражская¹,
Т. В. Мандзий³, А. В. Чураков¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

³Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина

*E-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.02.2019 г.

После доработки 09.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Синтезированы координационные соединения состава [Co(L¹)₃](Mal) · 4H₂O (I) и [Ni(L²)₃](Mal) · H₂O (II) (L¹ – бензгидразид, L² – фенилацетгидразид, H₂Mal – малеиновая кислота) и исследованы методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения, а также рентгеноструктурного анализа. Структурные единицы кристаллов I и II – комплексные катионы [Co(L¹)₃]²⁺ и [Ni(L²)₃]²⁺, малеат-ионы Mal²⁻ и кристаллизационные молекулы воды, объединенные разветвленной системой водородных связей. Атомы металлов в комплексных катионах кристаллов I, II имеют октаэдрическую координацию двумя тройками атомов 3O + 3N трех бидентатно-хелатных лигандов Lⁿ (n = 1, 2).

Ключевые слова: синтез, РСА, ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, бензгидразид, фенилацетгидразид, малеаты кобальта и никеля

DOI: 10.1134/S0044457X19110175

ВВЕДЕНИЕ

Малеаты 3d-металлов и их смешанолигандные комплексы представляют большой интерес с практической и теоретической точки зрения. Они могут быть перспективны в области нелинейной оптики [1–3]. Термолиз солей ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, в том числе малеатов, можно использовать для получения наночастиц металла и/или оксида металла малых размеров, стабилизированных в полимерной матрице. Например, термолиз малеатов состава M(OOCCN=CHCOO)_n · mH₂O (M = Fe(III), Co(II)) дает как отдельные частицы оксидов металлов, так и агрегаты от трех до десяти таких частиц, встроенных в полимерную матрицу [4]. Бис(гидромалеат) кобальта проявляет люминесцентные свойства [5].

Теоретический интерес к малеатным комплексам вызван тем, что малеиновая кислота может связываться с ионом металла в моно- или дианионной форме в качестве моно-, би-, три- и тетрадендатного лиганда с формированием разнооб-

разной структуры [6]. Малеат-ион может быть монодендатным, би-, три-, тетрадендатно-мостиковым и хелатным [7]. Авторы [8] получили два изомерных комплекса малеата никеля с фенантролином. При этом в соединении [Ni(H₂O)₃(Phen)(C₄H₂O₄)] · H₂O малеат действует как монодендатный, а в [Ni(H₂O)₂(Phen)(C₄H₂O₄)] · 2H₂O – как бис-монодендатный лиганд. В тетрагидрате бис(гидромалеат)кобальта атом металла координируют два монодендатных монодепротонированных аниона [5]. Как правило, кристаллы тетрагидратов малеатов изоморфны для Mn, Fe, Co, Ni, Zn [9]. В комплексе никеля с 2,2'-бипиридином [Ni(C₄H₂O₄)(Bipy)₂(H₂O)₃] · H₂O малеат-анион монодендатный [10], а при изменении количества воды – в соединении [Ni(C₄H₂O₄)(C₁₀H₈N₂)₂] · 7.34H₂O – бидентатно-хелатный [11]. В комплексе никеля с 1,2-бис(4-пиридил)этаном малеат-ион действует как хелатирующий лиганд по отношению к одному атому никеля и как монодендатный по отношению к другому [12]. В комплексе малеата марганца с фенантролином {[Mn(Mal)(Phen)(H₂O)₂] · 2H₂O}_n каждая малеатная единица связывает два атома марганца бис-монодендатно с образованием одномерной цепочки вдоль оси b кристалла [13].

[#] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X19110175

В комплексе кобальта с бензимидазолом мостиковый малеат-ион связывает два атома кобальта через обе концевые карбоксильные группы, одна из которых моно-, а вторая бидентатная. Образуется спиральная цепочечная структура чередующихся малеатных дианионов и атомов Co(II) [14]. Комплекс $\{[\text{Co}(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ представляет собой трехмерную сетчатую структуру, в которой каждый ион Co(II) связан с четырьмя ионами Co(II) одним карбоксилатным μ_4 -мостиковым лигандом [15]. В комплексах меди(II) с хелатирующими ароматическими аминами малеатные лиганды соединяют смежные металлические центры с образованием координационных 1D-цепочек, далее образующих молекулярные двойные 1D-цепочки и (путем нековалентных взаимодействий) трехмерный надмолекулярный 3D-каркас с открытыми каналами [16]. В [17] описан комплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где бидентатные малеат-анионы образуют с атомами никеля семичленные хелатные циклы. В тиосемикарбазидных комплексах $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Ni}$ [18], Zn [19], малеат-ион внешне-сферный. Авторы [20] получили комплексы малеатов Mn(II), Ni(II) и Cu(II) с диметил-2,2'-бипиридином и показали, что самосборка малеат-аниона с тремя различными переходными металлами первого ряда может давать координационные соединения различной структуры.

В [21] показана возможность изомеризации малеата в фумарат в комплексе цинка с 4,4'-дипиридиламином.

Данные о структурах комплексов карбоксилатов кобальта(II) и никеля(II) с бензгидразидом и фенилацетгидразидом немногочисленны. Мы синтезировали и структурно охарактеризовали фенилацетгидразидные комплексы никеля(II) с бензоат-анионом [22] и 5-сульфосалицилат-анионом [23], а также бензгидразидные комплексы кобальта(II), содержащие малонат-анион [24] и молекулу 5-сульфосалициловой кислоты [25].

В настоящей статье описан синтез, кристаллическая и молекулярная структура, ИК-спектры и спектры диффузного отражения (СДО) комплексов малеата кобальта(II) с бензгидразидом $[\text{Co}(\text{L}^1)_3](\text{Mal}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) и малеата никеля(II) с фенилацетгидразидом $[\text{Ni}(\text{L}^2)_3](\text{Mal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II. Навески 4.08 г (для I) и 4.5 г (для II) бензгидразида (0.03 моль) растворяли в 50 мл воды (I) и метанола (II). Небольшими порциями при перемешивании добавляли 2.27 г сухого $\text{M}^{\text{II}}(\text{Mal}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.01 моль) ($\text{M} = \text{Co}$ (I), Ni (II)) до полного растворения. Раствор оставляли для самопроизвольного удаления растворителя. После выпадения кристаллического осадка его отделя-

ли, промывали несколько раз водой и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Исходные малеаты кобальта(II) и никеля(II) получали обменными реакциями нитратов кобальта(II) и никеля(II) с малеатом натрия в водном растворе.

Элементный анализ на металл проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Perkin–Elmer Optima 8000, на углерод, водород и азот – с помощью CHN-анализатора.

Согласно элементному анализу, кристаллы I соответствуют составу $[\text{Co}(\text{L}^1)_3](\text{Mal}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	C	H	Co	N
Найдено, %:	45.59;	5.45;	9.05;	12.55.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{CoN}_6\text{O}_{11}$				
вычислено, %:	45.94;	5.21;	9.04;	12.86.

Кристаллы II соответствуют составу $[\text{Ni}(\text{L}^2)_3](\text{Mal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	C	H	N	Ni
Найдено, %:	52.24;	5.25;	13.08;	9.04.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{NiO}_8$				
вычислено, %:	52.42;	5.30;	13.10;	9.20.

ИК-спектры снимали на приборе Perkin–Elmer Spectrum BX II FT-IR System (Perkin–Elmer), образцы готовили в виде таблеток с KBr.

СДО регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin–Elmer), стандарт – MgO ($\beta_{\text{MgO}} = 100\%$).

РСА. Структура I, II расшифрована прямым методом и уточнена МНК в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Позиции всех атомов N рассчитаны геометрически и включены в уточнение по модели “наездника”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента в структурах I, II приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей – в табл. S1.

Результаты РСА соединений I, II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1898465 (I), 18898466 (II)).

РСА проводили в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Строение кристаллов I, II определено методом РСА (рис. 1, 2). Структурные единицы кристаллов – комплексные катионы $[\text{Co}(\text{L}^1)_3]^{2+}$ в I и $[\text{Ni}(\text{L}^2)_3]^{2+}$ в II, а также малеат-ионы Mal^{2-} и кристаллизационные молекулы воды $m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4$ в I, $m = 1$ в II). Атомы металлов в обоих катионных комплексах имеют октаэдрическую координа-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, результаты эксперимента и уточнения структуры I и II

Соединение	I	II
<i>M</i>	653.51	641.32
Температура	293(2) К	293(2) К
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pca</i> 2 ₁
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	15.300(2)	11.06(2)
<i>b</i> , Å	17.295(3)	17.219(4)
<i>c</i> , Å	11.9909(10)	16.055(3)
β, град	109.792(10)	90
<i>V</i> , Å ³	2985.5(7)	3057(6)
<i>Z</i> , ρ _{выч} , г/см ³	4, 1.454	4, 1.393
μ, мм ⁻¹	5.098	1.409
<i>F</i> (000)	1364	1344
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.17 × 0.08	0.20 × 0.16 × 0.03
Дифрактометр	CAD4 Enraf–Nonius	CAD4 Enraf–Nonius
Тип сканирования	ω	ω
Излучение, λ	CuK _α , 1.5418	CuK _α , 1.5418
θ _{min} –θ _{max} , град	4.9–64.9	4.8–64.9
Интервалы индексов:	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число отражений:		
измеренных	17799	18741
независимых	5027	5169
ненулевых, <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3510	4024
<i>R</i> _{int}	0.133	0.064
Комплектность по θ, %	99.0	99.7
Учет поглощения	ψ-сканирование	ψ-сканирование
<i>T</i> _{max} , <i>T</i> _{min}	0.6858, 0.4287	0.9589, 0.7658
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
<i>N</i> (число уточняемых параметров)	413	389
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.012	1.045
<i>R</i> _{<i>hkl</i>} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0608, <i>wR</i> 2 = 0.1509	<i>R</i> 1 = 0.0341, <i>wR</i> 2 = 0.0874
<i>R</i> _{<i>hkl</i>} (по всем отражениям)	<i>R</i> 1 = 0.092, <i>wR</i> 2 = 0.171	<i>R</i> 1 = 0.053, <i>wR</i> 2 = 0.096
Остаточная электронная плотность, <i>e</i> /Å ³	1.125, –0.489	0.150, –0.271
Коэффициент экстинкции	0.0027(3)	0.0065(10)

цию двумя тройками *цис*-расположенных атомов кислорода и азота трех бидентатно-хелатных, близких по строению лигандов (бензгидразидных L¹ в I и фенилацетгидразидных L² в II). При координации с атомами металлов лигандов L^{*n*} (*n* = 1, 2) в обеих структурах замыкаются три пятичленных металлоцикла MN₂CO.

Средние длины связей в структуре I: Co–O 2.078 ± 0.004 Å, Co–N 2.154 ± 0.023 Å; в II: Ni–O 2.046 ± 0.013 Å, Ni–N 2.086 ± 0.026 Å. Связи металл–лиганд в Ni-комплексе II заметно короче, чем в Co-соединении I (в среднем на 0.032 Å для M–O и на 0.068 Å для M–N). В соединении сходного с I состава [Co(L¹)₃](OH)Cl · H₃Ssal (H₃Ssal = 5-сульфосалициловая кислота) [25] связи Co–O (средн. 2.075 ± 0.010 Å) и Co–N (средн. 2.144 ± 0.014 Å) сопоставимы по длине с аналогичными величинами в структуре I. Ранее мы определили кристаллическую структуру двух соединений, со-

державших такие же, как в II, комплексные катионы: [Ni(L²)₃](HSsal) · 3H₂O (III) [23] и [Ni(L²)₃](L³)₂ · 4H₂O (IV) [22] (L³ = однозарядный бензоат-ион). В этих двух соединениях длины связей Ni–O (средн. 2.055 ± 0.010 Å в III и 2.053 ± 0.002 Å в IV), как и Ni–N (средн. 2.080 ± 0.007 и 2.083 ± 0.001 Å), сходны с аналогичными расстояниями в структуре II. Малееатные противоионы в обоих соединениях не координируют атомы металла, активно участвуя всеми четырьмя атомами кислорода (O(4)–O(7)) в разветвленной системе акцепторных водородных связей (BC) (в том числе вилочных) N–H...O, O–H...O с комплексными катионами и кристаллизационными молекулами воды. Последние участвуют также в донорных и акцепторных BC N–H...O, O–H...N с лигандами L¹ в I и L² в II. Интервал геометрических параметров BC: H...O 1.82–2.44 и 1.92–2.63, H...N 2.15, 2.22 и 2.10, N...O 2.748–3.034 и 2.708–3.162, O...O

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре I и II

I		II	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–O(2)	2.074(2)	Ni(1)–O(3)	2.033(4)
Co(1)–O(1)	2.079(3)	Ni(1)–O(1)	2.050(2)
Co(1)–O(3)	2.081(2)	Ni(1)–O(2)	2.056(2)
Co(1)–N(1)	2.139(3)	Ni(1)–N(3)	2.060(4)
Co(1)–N(5)	2.147(3)	Ni(1)–N(5)	2.095(3)
Co(1)–N(3)	2.177(3)	Ni(1)–N(1)	2.103(3)
O(1)–C(1)	1.252(4)	O(1)–C(1)	1.226(4)
O(2)–C(2)	1.246(4)	N(2)–C(1)	1.323(4)
O(3)–C(3)	1.250(4)	N(2)–N(1)	1.421(4)
O(4)–C(22)	1.254(5)	N(3)–N(4)	1.422(4)
O(5)–C(22)	1.252(5)	O(2)–C(2)	1.241(5)
O(6)–C(25)	1.261(4)	N(4)–C(2)	1.322(4)
O(7)–C(25)	1.244(4)	N(6)–C(3)	1.312(4)
N(2)–C(1)	1.326(4)	N(6)–N(5)	1.427(4)
N(2)–N(1)	1.422(4)	O(3)–C(3)	1.240(4)
N(6)–C(3)	1.326(4)	O(6)–C(28)	1.251(4)
N(6)–N(5)	1.414(4)	C(27)–C(26)	1.291(5)
N(3)–N(4)	1.423(4)	O(5)–C(25)	1.252(5)
N(4)–C(2)	1.320(4)	C(28)–O(7)	1.239(4)
		C(25)–O(4)	1.242(5)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(2)Co(1)O(1)	93.48(11)	O(3)Ni(1)O(2)	94.38(13)
O(2)Co(1)O(3)	94.99(10)	O(1)Ni(1)O(2)	90.12(9)
O(1)Co(1)O(3)	87.81(10)	O(3)Ni(1)N(3)	172.58(11)
O(2)Co(1)N(1)	90.00(11)	O(1)Ni(1)N(3)	93.99(11)
O(1)Co(1)N(1)	77.79(10)	O(2)Ni(1)N(3)	80.24(13)
O(3)Co(1)N(1)	165.03(11)	O(3)Ni(1)N(5)	79.67(9)
O(2)Co(1)N(5)	168.19(11)	O(1)Ni(1)N(5)	170.65(9)
O(1)Co(1)N(5)	95.19(11)	O(2)Ni(1)N(5)	92.08(10)
O(3)Co(1)N(5)	77.37(11)	N(3)Ni(1)N(5)	95.33(11)
N(1)Co(1)N(5)	99.66(12)	O(3)Ni(1)N(1)	89.27(14)
O(2)Co(1)N(3)	76.89(10)	O(1)Ni(1)N(1)	79.70(10)
O(1)Co(1)N(3)	169.81(10)	O(2)Ni(1)N(1)	169.26(10)
O(3)Co(1)N(3)	96.24(11)	N(3)Ni(1)N(1)	96.94(14)
N(1)Co(1)N(3)	98.64(11)	N(5)Ni(1)N(1)	98.51(10)
N(5)Co(1)N(3)	94.82(11)	O(3)Ni(1)O(1)	91.10(9)
C(1)O(1)Co(1)	114.4(2)	C(1)O(1)Ni(1)	112.8(2)
C(2)O(2)Co(1)	115.8(2)	C(1)N(2)N(1)	118.1(3)
C(3)O(3)Co(1)	115.3(2)	N(4)N(3)Ni(1)	107.5(2)
C(1)N(2)N(1)	117.9(3)	C(2)O(2)Ni(1)	112.3(2)
C(3)N(6)N(5)	118.0(3)	O(1)C(1)N(2)	122.5(3)
N(4)N(3)Co(1)	107.5(2)	O(1)C(1)C(4)	121.2(3)
C(2)N(4)N(3)	117.8(3)	N(2)C(1)C(4)	116.3(3)
N(2)N(1)Co(1)	107.9(2)	N(2)N(1)Ni(1)	106.13(17)
N(6)N(5)Co(1)	108.2(2)	C(2)N(4)N(3)	117.8(3)
O(1)C(1)N(2)	121.3(3)	O(2)C(2)N(4)	122.1(3)
O(1)C(1)C(4)	119.6(3)	O(2)C(2)C(11)	121.1(3)
N(2)C(1)C(4)	119.1(3)	N(4)C(2)C(11)	116.8(3)
O(2)C(2)N(4)	121.6(3)	C(3)N(6)N(5)	117.9(3)
O(2)C(2)C(10)	119.5(3)	C(3)O(3)Ni(1)	113.7(2)
N(4)C(2)C(10)	118.9(3)	N(6)N(5)Ni(1)	106.70(17)
I		II	
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(3)C(3)N(6)	121.0(3)	O(3)C(3)N(6)	122.0(3)
O(3)C(3)C(16)	119.6(3)	O(3)C(3)C(18)	121.0(3)
N(6)C(3)C(16)	119.3(3)	N(6)C(3)C(18)	117.0(3)
O(4)C(22)O(5)	123.3(5)	O(7)C(28)O(6)	125.3(3)
O(4)C(22)C(23)	118.4(4)	O(7)C(28)C(27)	118.1(3)
O(5)C(22)C(23)	118.4(4)	O(6)C(28)C(27)	116.6(3)

Таблица 2. Окончание

I		II	
Угол	ω , град	Угол	ω , град
C(24)C(23)C(22)	126.3(4)	O(4)C(25)O(5)	125.7(4)
C(23)C(24)C(25)	124.6(4)	O(4)C(25)C(26)	116.3(4)
O(7)C(25)O(6)	123.5(3)	O(5)C(25)C(26)	118.0(3)
O(7)C(25)C(24)	118.4(3)		
O(6)C(25)C(24)	118.0(4)		

2.729–3.380 и 2.869–3.251 Å, углы NHO 140°–168° и 137°–171°, OHO 135°–172° и 129°–180° соответственно в I и II (табл. S1).

Для отнесения частот основных полос поглощения в ИК-спектрах исходных гидразидов и полученных комплексов (табл. 3, 4) использовали литературные данные для малеатов [1, 4, 13, 16, 26, 27], бензгидразида [28, 29] и фенилацетгидразида [30–33]. Как правило, связывание гидразидов через кислород приводит к понижению $\nu(\text{C}=\text{O})$ [34–40]. В нашем случае $\nu(\text{C}=\text{O})$ немного понижается для I и повышается для II. Это обусловлено присутствием ВС и в исходных гидрази-

дах, и в синтезированных нами комплексах. Йенсен еще в 1956 г. доказал существование ВС для фенилацетгидразида не только в кристаллическом состоянии, но и в концентрированных растворах хлороформа [31]. За счет ВС частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК-спектрах исходных гидразидов понижается сильнее, чем в ИК-спектрах полученных комплексов. Поэтому следует сравнивать величины $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК-спектрах комплексов I и II с аналогичными значениями в ИК-спектрах исходных гидразидов в условиях, исключающих образование ВС. В соответствии с литературными данными величины $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК-спектрах гид-

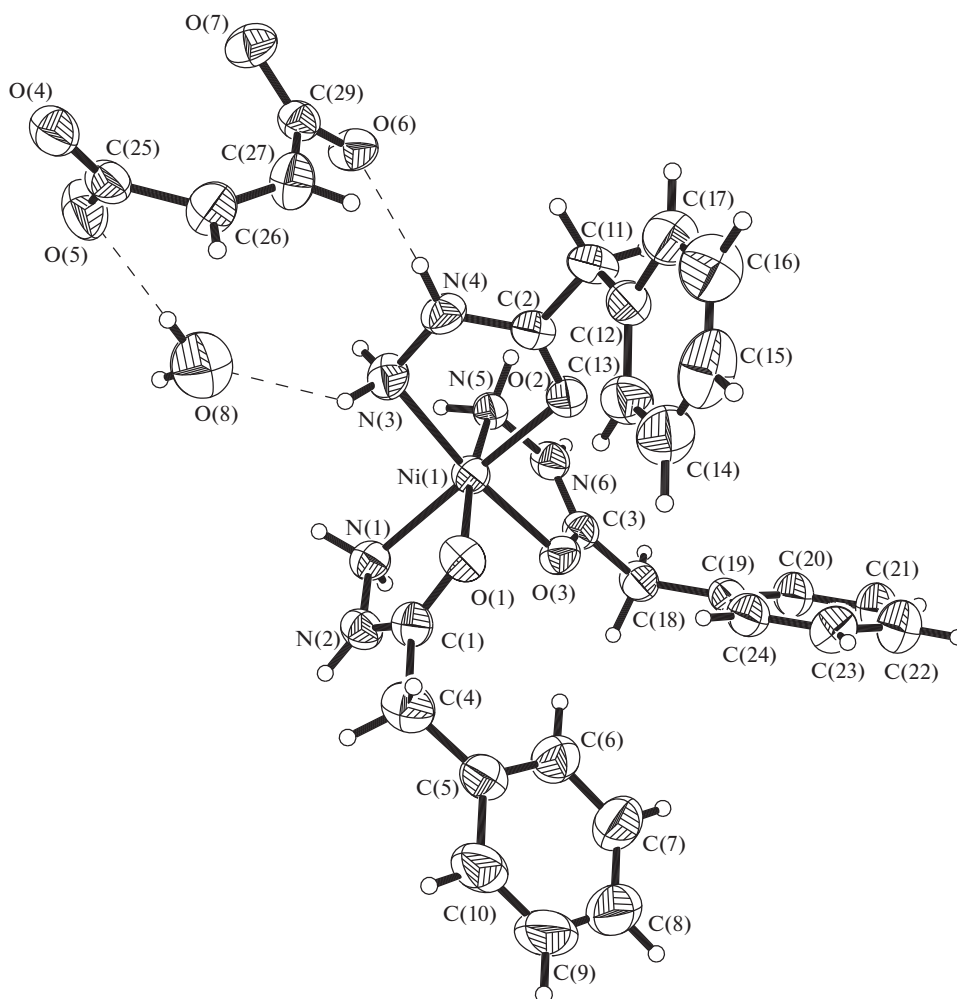


Рис. 1. Структурные единицы кристалла I, пунктиром показаны водородные связи.

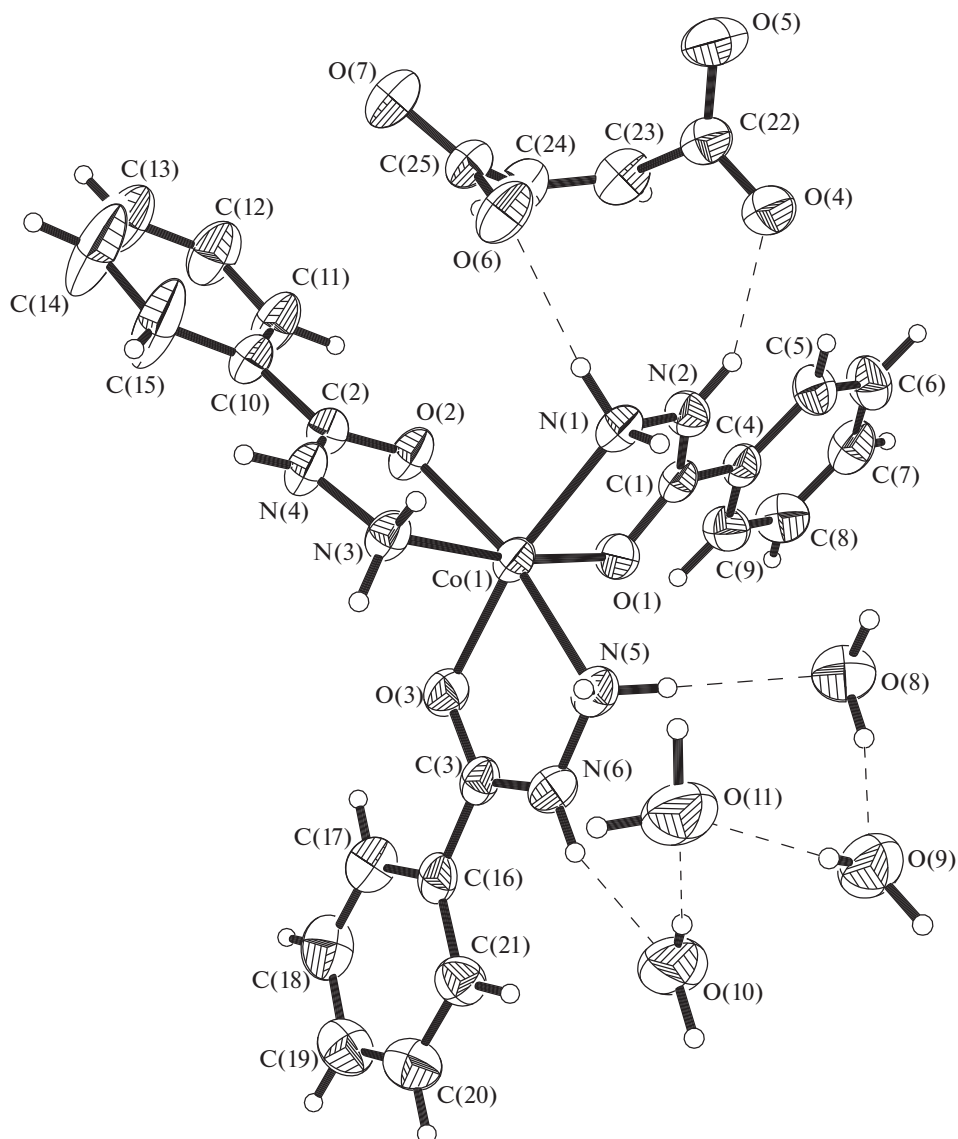


Рис. 2. Структурные единицы кристалла II, пунктиром показаны водородные связи.

разидов арилкарбоновых кислот без ВС находятся в области $1710\text{--}1695\text{ см}^{-1}$. Так, для газообразного бензгидраза полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляется при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ [41]; квантово-химический расчет дал величину 1706 см^{-1} [42]. Для фенилацетгидраза ожидаемая частота полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ должна быть $\sim 1710\text{ см}^{-1}$ [31]. Авторы [43] исследовали ИК-спектры в криогенных условиях и провели квантово-химические расчеты для мономерной формы весьма близкого по строению к бензгидразиду изоникотингидраза. Согласно [43], расчетное значение $\nu(\text{C}=\text{O})$ составляет 1697.0 см^{-1} (при 10 К (аргон) 1701.7 см^{-1} , при 20 К (ксенон) 1695.1 см^{-1}). Таким образом, сравнение величины $\nu(\text{C}=\text{O})$ для исходных бензгидраза и фенилацетгидраза в отсутствие ВС, как и для полученных комплексов, показывает, что эта частота понижается довольно существенно и для I, и для II, что соответ-

ствует образованию связи металл–кислород. Присутствие ВС в исходных гидразидах и в изученных нами комплексах I, II сказывается также на изменении других полос поглощения, происходящем при комплексообразовании. Для $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$ в ИК-спектре II происходит понижение частот, а в ИК-спектре I уменьшается их количество. Для $\omega(\text{NH}_2)$ в обоих случаях происходит повышение с изменением числа полос. Значение $\nu(\text{C}-\text{C})$ не меняется в ИК-спектре II и понижается с уменьшением числа полос в ИК-спектре I. Значения $\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$ для обоих комплексов повышаются, при этом в спектре II триплет становится дублетом. Понижение частот валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ и повышение частот полос с вкладом $\nu(\text{CN})$ обусловлено участием азота в образовании связи с металлами. В ИК-спектрах фенилацетгидраза присутствуют полосы группы CH_2 , для валентных колебаний ко-

Таблица 3. Волновые числа (частоты, см⁻¹) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах малеата кобальта(II), бензгидразида (L¹) и [Co(L¹)₃](Mal) · 4H₂O (I)

Отнесение	Co(Mal) · 3H ₂ O	L ¹	I
v(NH), v(NH ₂)		3300, 3200, 3049, 3021, 2875	3253, 3198, 3074
v(C=O)		1662	1655
δ(NH ₂)		1616	1611
v _{as} (COO ⁻)	1579		1567
v(C-C) _{аром. кольца}		1578 пл., 1567	1535
v _s (COO ⁻)	1440		1431
δ(CH) _{плоск}	1421		1405
ω(NH ₂)		1350, 1299	1355, 1346, 1322, 1302
v(CN) + v(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)		1185, 1155, 1121	1189, 1163, 1127
v _{пульс. кольца} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)		1071, 920, 885, 803	1074, 1039, 1023, 937, 902, 807
δ(CH) _{внеплоск}	990, 846		976, 858
ρ(CCH) + δ(CCH)		752	708
δ(CNH) + δ(CCC)		685, 675, 617	650
δ(CCN) + δ(NCO)		517	536
Δv(COO ⁻)	139		136
ΔΔv(COO ⁻)			-3

Таблица 4. Волновые числа (частоты, см⁻¹) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах малеата никеля(II), фенилацетгидразида (L²) и [Ni(L²)₃](Mal) · H₂O (II)

Отнесение	Ni(Mal) · 3H ₂ O	L ²	II
v(OH)			3443
v(NH), v(NH ₂)		3294, 3200	3209, 3161
v _{as} (C-H) (CH ₂)		3030	3068, 3033
v _s (C-H) (CH ₂)		2917	2859
v(C=O)		1644	1652
δ(NH ₂)			1614
v _{as} (COO ⁻)	1551		1557
v(C-C) _{аром. кольца}		1529	1530
δ(CH ₂)		1455	1455
v _s (COO ⁻)	1418		1430
δ(CH) _{плоск}	1440 пл		1405
ω(NH ₂)		1352, 1265	1360
v(CN) + v(N-N) + τ(NH ₂) + δ(CCH)		1205, 1156, 1137	1217, 1172
v _{пульс. кольца} + ρ(NH ₂) + τ(NH ₂)		1074, 1007	1061, 1033
δ(CH) _{внеплоск}	999, 847		975, 857
ρ(CCH) + δ(CCH)		773	769
δ(CNH) + δ(CCC)		705, 623	697, 653, 632
δ(CCN) + δ(NCO)			534
Δv(COO ⁻)	133		127
ΔΔv(COO ⁻)			-6

торой при комплексообразовании возрастает разница между частотами v_{as}(C-H) и v_s(C-H), а частота деформационных колебаний не изменяется.

Весьма незначительное изменение разностей частот асимметричных и симметричных колебаний группы COO⁻ в обоих случаях, причем в сторону уменьшения, связано с внешнесферным характером малеат-аниона.

Таблица 5. Параметры спектров диффузного отражения комплексов I и II

Соединение	v, см ⁻¹	Отнесение
I	20200	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{1g} (P)
	6000	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{2g}
II	17200	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P)
	10700	³ A _{2g} → ³ T _{2g}

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные ИК-спектроскопии для комплексов I и II полностью согласуются с результатами РСА. СДО (табл. 5) характерны для октаэдрических комплексов кобальта(II) и никеля(II) [44], что также соответствует результатам РСА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Геометрические параметры водородных связей (Å, град) для соединений I и II. Sif-файлы соединений I, II (№ 1898465 (I), 18898466 (II)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahalakshmi V., Lincy A., Thomas J., Saban K.V. // *Optik*. 2014. V. 125. № 1. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.06.081>
2. Karuna S., Balu A.R., Muthu S. et al. // *Mater. Sci. Poland*. 2018. V. 35. № 4. P. 773. <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0095>
3. Karuna S., Balu A.R., Shyamala D. et al. // *Mater. Res. Innovations*. 5 May 2017. P. 1. <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1324378>
4. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. и др. // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 10. С. 1138.
5. Senthilkumar Ch., Jagan R., Rajesh P. et al. // *J. Solid Chem*. 2015. V. 230. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.035>
6. Barman R.K., Chakrabarty R., Das B.K. // *Polyhedron*. 2002. V. 21. № 12–13. P. 1189.
7. Zhang C.-G., Leng Y.-J., Ma Z.-F. et al. // *J. Chem. Crystallogr*. 1999. V. 29. № 10. P. 1081.
8. Zheng Y.-Q., Lin J.-L., Kong Z.-P. et al. // *J. Chem. Crystallogr*. 2002. V. 32. № 10. P. 399.
9. Ruggiero M.T., Korter T.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2016. V. 18. P. 5521. <https://doi.org/10.1039/c5cp07760e>
10. Li M., Fu X., Wang C. // *Acta Crystallogr*. 2006. V. 62E. P. m865. <https://doi.org/10.1107/S1600536806010269>
11. Pavlová A., Černák J., Harms K. // *Acta Crystallogr*. 2008. V. 64E. P. m1536. <https://doi.org/10.1107/S1600536808036672>
12. Mukherjee P.S., Konar S., Zangrando E. et al. // *Inorg. Chem*. 2003. V. 42. № 8. P. 2695. <https://doi.org/10.1021/jc026150n>
13. Yang J.M., Zhou Z.-H., Zhang H. // *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. № 6. P. 1841. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.12.011>
14. Xue Y.-H., Xu D.-J., Gu D.-J. // *Acta Crystallogr*. 2003. V. 59C. P. m387. <https://doi.org/10.1107/S0108270103017785>
15. Ghoshal D., Mostafa G., Kumar Maji T. // *New J. Chem*. 2004. V. 28. № 10. P. 1204. <https://doi.org/10.1039/b401928h>
16. Lu P., Wang Y.-Y., Li D.-S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. № 13. P. 3807. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.05.028>
17. Zheng Y.-Q., Kong Z.-P. // *J. Coord. Chem*. 2003. V. 56. № 11. P. 967. <https://doi.org/10.1080/00958970310001353602>
18. Li S.-L., Usman A., Razak I.A. et al. // *Acta Crystallogr*. 2003. V. 59C. P. m181. <https://doi.org/10.1107/S0108270103006425>
19. Li S.-L., Wu J.-Y., Tian Y.-P. et al. // *Acta Crystallogr*. 2005. V. 61E. P. m2701. <https://doi.org/10.1107/S1600536805038353>
20. Morales-Morales N., Rodríguez-Olivas M., Téllez-López A. et al. // *J. Chem. Crystallogr*. 11 Sep. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10870-018-0731-5>
21. Farnum G.A., Martin D.P., Sposato L.K. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2010. V. 363. № 1. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.08.005>
22. Кокишарова Т.В., Сергиенко В.С., Суражская М.Д. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 12. С. 1576.
23. Koksharova T.V., Sergienko V.S., Surazhskaya M.D. et al. // *Russ. J. Coord. Chem*. 2018. V. 44. № 11. P. 678. <https://doi.org/10.1134/S1070328418110040>
24. Анищюкина А.С., Кокишарова Т.В., Садиков Г.Г. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 4. С. 455.
25. Анищюкина А.С., Кокишарова Т.В., Сергиенко В.С. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 12. С. 1665.
26. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991.-Rao S.N., Reddy Y.P., Rao P.S. // *Solid State Comm*. 1991. V. 76. № 12. P. 1025. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(91\)90122-c](https://doi.org/10.1016/0038-1098(91)90122-c)
27. Dodoff N., Grancharov K., Gugova R., Spassovska N. // *J. Inorg. Biochem*. 1994. V. 54. № 3. P. 221. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)80015-4](https://doi.org/10.1016/0162-0134(94)80015-4)
28. Титов Е.В., Греков А.П., Рыбаченко В.И., Шевченко В.В. // *Теор. эксп. химия*. 1968. Т. 4. № 6. С. 742.
29. Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O. // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem*. 2002. V. 32. № 4. P. 801. <https://doi.org/10.1081/SIM-120004447>
30. Jensen J.B. // *Acta Chem. Scand*. 1956. V. 10. № 4. P. 667. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.10-0667>
31. Гордон А., Форд П. Спутник химика / Пер. с англ. Розенберга Е.Л., Коппель С.И. М.: Мир, 1976.
32. Ul Ain Q., Ashiq U., Ara J.R. et al. // *Arab. J. Chem*. 2017. V. 1. № 4. P. 488. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2015.02.024>
33. Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O., Gelebe A.C. // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem*. 2003. V. 33. № 2. P. 205. <https://doi.org/10.1081/SIM-120017781>
34. Issa R.M., El-Shazly M.F., Iskander M.F. // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1967. V. 354. № 1–2. P. 90. <https://doi.org/10.1002/zaac.19673540118>
35. Zidan A.S.A. // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem*. 2004. V. 34. № 4. P. 743. <https://doi.org/10.1081/sim-120035954>
36. Гогоришвили П.В., Каркарашвили М.В., Каландаришвили Д.З. // *Журн. неорган. химии*. 1969. Т. 14. № 6. С. 1516.
37. Dutta A.A., Chaudhuri N.R. // *J. Inorg. Nucl. Chem*. 1971. V. 33. № 1. P. 189. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80021-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80021-0)
38. Narang K.K., Singh M. // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem*. 1985. V. 15. № 6. P. 821. <https://doi.org/10.1080/00945718508060598>
39. Narang K.K., Pandey J.P., Singh K.P., Rai P.K. // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem*. 1990. V. 20. № 10. P. 1301. <https://doi.org/10.1080/00945719008048635>
40. NIST (National Institute of Standards and Technology) Standard Reference Data Program Collection (C), 2009.
41. Arjunan V., Rani T., Mythili C.V., Mohan S. // *Spectrochim. Acta*. 2011. V. 79A. № 3. P. 486. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.018>
42. Borba A., Gómez-Zavaglia A., Fausto R. // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. № 32. P. 9220. <https://doi.org/10.1021/jp9037914>
43. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2 / Пер. с англ. под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Мир, 1987.