

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54-386:547.234:546.742

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
КАРБОКСИЛАТОВ НИКЕЛЯ(II) С САЛИЦИЛГИДРАЗИДОМ.  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$  (L – САЛИЦИЛГИДРАЗИД,  
 $\text{Pht}^{2-}$  – АНИОН ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ)

© 2021 г. В. С. Сергиенко<sup>a, b, \*</sup>, Т. В. Кокшарова<sup>c</sup>, А. В. Чураков<sup>a</sup>,  
Т. В. Мандзий<sup>c</sup>, М. Д. Суражская<sup>a</sup>, О. А. Егорова<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Всероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

<sup>c</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина

<sup>d</sup>Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

\*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 27.03.2021 г.

Синтезированы координационные соединения различных карбоксилатов (валерат, бензоат, фталат, малеат, фумарат) никеля(II) с салицилгидразидом и исследованы методом ИК-спектроскопии. Кристаллическая структура комплекса фталата никеля(II) с салицилгидразидом  $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$  (I) (L – салицилгидразид,  $\text{Pht}^{2-}$  – дианион фталевой кислоты) определена методом рентгеноструктурного анализа. Структурные единицы кристалла I – комплексные катионы  $[\text{NiL}_3]^{2+}$  и анионы фталевой кислоты  $\text{Pht}^{2-}$ , объединенные межкатионными водородными связями N–H...O, O–H...O. Атом никеля имеет искаженную *цис*-октаэдрическую координацию с тремя атомами кислорода и тремя атомами азота трех бидентатно-хелатных лигандов L (Ni–O 2.027–2.059 Å, Ni–N 2.067–2.097 Å).

**Ключевые слова:** синтез, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, никель(II), салицилгидразид, карбоксилат, фталевая кислота

DOI: 10.31857/S0044457X21100159

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с гидразидами и их производными привлекают внимание исследователей благодаря биологическому значению этих соединений [1]. Особый интерес с этой точки зрения представляют координационные соединения с салицилгидразидом, поскольку сама салициловая кислота и многие ее производные являются традиционными лекарственными веществами, а антимикробная активность обнаружена и у недавно синтезированных комплексов [2]. Наиболее перспективными биоактивными соединениями являются координационные соединения на основе карбоксилатов. Однако из карбоксилатных комплексов салицилгидразида описаны лишь ацетатные [1], а структурные данные для подобных соединений нами не обнаружены.

В качестве комплексообразователя в координационных соединениях с лигандами, содержащими гидразидный фрагмент, большой интерес может представлять никель(II). Для него в зависимости от соотношения реагентов возможно из-

менение дентатности лиганда [3], образование изомеров [4] или сольватов различного состава [5, 6]. В результате проведенных нами ранее исследований, в том числе и методом рентгеноструктурного анализа (РСА), показано, что в координационных соединениях никеля(II) с одним и тем же гидразидным либо тиогидразидным лигандом фактором, определяющим стехиометрию комплекса, является анион взятой для синтеза соли. Гидразиды и тиогидразиды всегда координированы к металлу бидентатно через кислород или серу и гидразиновый атом азота с образованием пятичленных хелатных колец, а соотношение металл : лиганд варьируется в зависимости от аниона. От природы аниона существенно зависит и количество входящей в состав гидразидного комплекса воды. Так, методом РСА нами было показано, что комплексы никеля(II) с тиосемикарбазидом (Tsc) имеют соотношение Ni : Tsc = 1 : 2 для сульфата, салицилата [7] и 1,5-нафталиндисульфоната [8] и 1 : 3 для хлорида [7]. В случае комплекса с малонатом ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ ) формальный состав соответствует со-

отношению Ni : Tsc : малонат = 1 : 1 : 1, а по данным PCA, это соединение состоит из катионов  $[\text{Ni}(\text{Tsc})_2]^{2+}$ , анионов  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  и кристаллизационной воды [9]. Зависимость стехиометрии образующихся комплексов никеля(II) определяется не только и не столько основностью соответствующих кислот, сколько пространственными факторами и способностью анионов к образованию разнообразных водородных связей с участием гидразида, аниона и молекул растворителя. В частности, образование указанного координационного соединения с участием никеля(II) и в катионе, и в анионе обусловлено способностью малонат-аниона образовывать устойчивые шестичленные хелатные циклы.

Представляет интерес синтез и исследование комплексов карбоксилатов никеля(II) с различными анионами и с салицилгидразидом.

В настоящей работе описан синтез и ИК-спектры комплексов различных карбоксилатов: валерата (Val), бензоата (Benz), малеата (Mal), фумарата (Fum), фталата (Pht) никеля(II) с салицилгидразидом. Для комплекса  $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$  (I) определена кристаллическая и молекулярная структура.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали салицилгидразид марки "х. ч.". Исходные карбоксилаты никеля(II) получали обменными реакциями хлорида никеля(II) с натриевыми солями соответствующих карбоновых кислот в водном растворе.

**Синтез  $[\text{NiL}_2]\text{Val}_2$  (II),  $[\text{NiL}_3]\text{Benz}_2$  (III),  $[\text{NiL}_3]\text{Pht} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV).** Навеску 0.76 г салицилгидразида (0.005 моль) растворяли при нагревании до 60°C в 150 мл этанола и небольшими порциями при постоянном перемешивании в течение 30 мин добавляли 0.0025 моль мелкоизмельченного карбоксилата никеля(II). Выпавший осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали этанолом и сушили при 60°C до постоянной массы.

**Синтез  $[\text{NiL}_3]\text{Mal}$  (V) и  $[\text{NiL}_3]\text{Fum}$  (VI).** Навеску 3.04 г салицилгидразида (0.02 моль) растворяли при комнатной температуре в 40 мл ДМФА, затем небольшими порциями при перемешивании добавляли 0.01 моль мелкоизмельченного малеата или фумарата никеля(II) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Выпавший осадок отделяли с помощью фильтра Шотта, промывали этанолом и сушили до постоянной массы.

Для получения кристаллов более высокого качества соединения II–VI перекристаллизовывали из смеси этанола и воды (1 : 1). Для этого 0.5 г комплекса при нагревании и постоянном перемешивании растворяли в 25 мл указанной смеси растворителей, после получения однородного раствора его оставляли для самопроизвольного удаления растворителя. Пригодные для PCA кри-

сталлы образовывались из соединения IV, но при этом был получен безводный комплекс I, что, очевидно, связано с действием этанола.

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

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

**PCA.** Кристаллографические и экспериментальные данные для комплекса I приведены в табл. 1. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным МНК по  $F^2$  для всех неводородных атомов (SHELXL-97 [10]). Все атомы водорода помещены в рассчитанные позиции с фиксированными расстояниями O–H 0.82 Å, N–H(NH) 0.86 Å, N–H(NH<sub>2</sub>) 0.90 Å. Гидроксоатом O(5) неупорядочен в двух вероятных позициях: O(5A) и O(5B).

Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре I приведены в табл. 2, геометрические параметры межмолекулярных водородных связей (ВС) – в табл. 3. Структурные характеристики I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2051088).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных химического анализа (табл. 4) видно, что для всех полученных соединений реализуется соотношение никель : салицилгидразид = 1 : 3, за исключением комплекса валерата никеля(II), для которого соотношение составляет 1 : 2. При взаимодействии валерата никеля(II) с бензгидразидом удалось получить только комплексы состава 1 : 2, тогда как для бензоата выделены комплексы 1 : 2 и 1 : 3 [11]. Наиболее вероятной причиной уменьшения числа координированных никелем молекул гидразидов являются, по-видимому, существенные стерические препятствия, обусловленные длинной углеродной цепочкой у валерат-аниона.

Присутствие воды именно в комплексе с фталат-анионом, очевидно, связано с большей гидрофильностью фталата, содержащего две гидрофильные карбоксигруппы. Большое число связанных молекул воды для фталатов ранее было подтверждено нами методом PCA на примере никотинамидных комплексов меди и кобальта. Так, для комплексов с соотношением металл : никотинамид = 1 : 2 в медном комплексе с валерат-анионом вода отсутствует [12], а во фталатном комплексе соотношение Cu : вода составляет 1 : 1.5 [13]. В комплексах кобальта с тем же соотношением металл : никотинамид = 1 : 2 для валерат-ани-

Таблица 1. Кристаллографические и экспериментальные данные для I

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$C_{29}H_{28}N_6NiO_{10}$
$M$	679.28
Цвет, габитус	Синий, блок
Размер кристалла, мм	$0.200 \times 0.100 \times 0.050$
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
Параметры ячейки	
$a, \text{Å}$	20.114(3)
$b, \text{Å}$	16.606(2)
$c, \text{Å}$	20.335(2)
$\beta$ , град	92.060(10)
$V, \text{Å}^3$	6787.5(15)
$Z$	8
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.329
$\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$	1.356
$F(000)$	2816
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4
$T$ , К	293
Излучение, Å	Графитовый монохроматор, $CuK_{\alpha}$ , 1.54183
Метод сканирования	$\omega$
Пределы сканирования по $\theta$ , град	4.04–69.94
Интервалы индексов	$-24 \leq h \leq 24, -20 \leq k \leq 20, -24 \leq l \leq 24$
Общее число рефлексов	24473
Число независимых рефлексов	6421 [ $R(\text{int}) = 0.0310$ ]
Число уточняемых параметров	420
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$ (SHELXL-93)
$GOOF$ по $F^2$	1.061
$R_{hkl} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0444, wR_2 = 0.1240$
$R_{hkl}$ (по всем данным)	$R_1 = 0.0636, wR_2 = 0.1358$
Коэффициент экстинкции	0.00016(3)
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e\text{Å}^{-3}$	0.453/–0.597

она одна молекула воды приходится на два атома кобальта [14], а для фталата соотношение  $Co : \text{вода} = 1 : 6$  [15].

О близости строения гидратированного комплекса IV, полученного из фталата никеля(II), и безводных комплексов свидетельствует большая близость полос поглощения лиганда в ИК-спектрах всех комплексов (табл. 5), причем сдвиги полос салицилгидразида особенно похожи для бензоата и фталата – анионов ароматических кислот.

По данным РСА, моногидрат соединения IV  $[\text{NiL}_3]\text{Pht} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащий комплексный катион  $[\text{NiL}_3]^{2+}$  и противоион, при перекристаллиза-

ции теряет молекулу воды. Структурные единицы кристалла  $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$  – комплексные катионы  $[\text{NiL}_3]^{2+}$  и анионы фталевой кислоты  $\text{Pht}^{2-}$ . Атом никеля *цис*-октаэдрически координирован тремя атомами кислорода и тремя атомами азота трех бидентатно-хелатных (O, N) лигандов L. Средняя длина связей Ni–O составляет  $2.047 \pm 0.020 \text{ Å}$ , Ni–N –  $2.081 \pm 0.016 \text{ Å}$ . При координации с атомом металла лигандов L замыкаются пятичленные хелатные циклы NiNNCO.

Комплексные катионы и противоионы фталевой кислоты объединены разветвленной системой межмолекулярных водородных связей (BC) N–H...O,

**Таблица 2.** Основные межатомные расстояния ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре I

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
Ni(1)–O(1)	2.027(2)	O(1)Ni(1)O(3)	91.49(7)
Ni(1)–O(2)	2.056(2)	O(1)Ni(1)O(2)	91.53(7)
Ni(1)–O(3)	2.059(2)	O(3)Ni(1)O(2)	94.82(8)
Ni(1)–N(1)	2.067(2)	O(1)Ni(1)N(1)	93.17(8)
Ni(1)–N(5)	2.078(2)	O(3)Ni(1)N(1)	172.90(8)
Ni(1)–N(3)	2.097(2)	O(2)Ni(1)N(1)	79.70(8)
O(1)–C(1)	1.253(3)	O(1)Ni(1)N(5)	170.75(8)
C(8)–O(2)	1.255(3)	O(3)Ni(1)N(5)	79.27(8)
O(3)–C(15)	1.245(3)	O(2)Ni(1)N(5)	88.98(9)
O(4)–C(7)	1.351(3)	N(1)Ni(1)N(5)	96.01(9)
O(5A)–C(14)	1.421(6)	O(1)Ni(1)N(3)	79.27(7)
O(5B)–C(10)	1.481(8)	O(3)Ni(1)N(3)	91.63(8)
O(6)–C(17)	1.350(4)	O(2)Ni(1)N(3)	168.90(8)
N(1)–N(2)	1.416(3)	N(1)Ni(1)N(3)	94.51(9)
N(2)–C(8)	1.323(3)	N(5)Ni(1)N(3)	101.11(9)
N(3)–N(4)	1.414(3)	C(1)O(1)Ni(1)	113.49(15)
N(4)–C(1)	1.333(3)	C(8)O(2)Ni(1)	112.8(2)
N(5)–N(6)	1.412(3)	C(15)O(3)Ni(1)	113.4(2)
N(6)–C(15)	1.334(3)	N(2)N(1)Ni(1)	107.76(15)
		C(8)N(2)N(1)	118.1(2)
		N(4)N(3)Ni(1)	106.44(14)
		C(1)N(4)N(3)	117.8(2)
		N(6)N(5)Ni(1)	107.35(15)
		C(15)N(6)N(5)	118.5(2)
		O(1)C(1)N(4)	120.4(2)
		O(1)C(1)C(2)	120.2(2)
		N(4)C(1)C(2)	119.4(2)
		O(4)C(7)C(6)	121.8(3)
		O(2)C(8)N(2)	121.0(2)
		O(2)C(8)C(9)	120.3(3)
O(7)–C(22)	1.241(3)	N(2)C(8)C(9)	118.7(3)
O(8)–C(22)	1.261(3)	C(9)C(10)O(5B)	123.0(4)
O(9)–C(29)	1.260(3)	C(11)C(10)O(5B)	115.9(5)
O(10)–C(29)	1.228(4)	C(13)C(14)O(5A)	116.7(4)
		O(3)C(15)N(6)	120.2(2)
O(9)–C(29)	1.260(3)	O(3)C(15)C(16)	120.9(2)
O(10)–C(29)	1.228(4)	N(6)C(15)C(16)	118.9(2)
		O(6)C(17)C(18)	122.1(3)
		O(6)C(17)C(16)	118.2(2)
		O(7)C(22)O(8)	123.8(3)
		O(7)C(22)C(23)	118.0(2)
		O(8)C(22)C(23)	118.2(2)

O–H...O (табл. 3, рис. 1) двух троек NH<sub>2</sub>- и NH- групп комплексного катиона, всех трех его гидроксогрупп OH (включая один из двух неупорядоченных в равновероятных позициях атом кислорода O5A) и всех четырех атомов кислорода аниона фталевой кислоты (N...O 2.624–2.909, 3.223 и 3.240 Å, O...O 2.538–2.574, 2.566 Å, H...O 1.72–2.18, 2.34 и 2.55 Å, углы NHO 128°–174°, OHO 141°, 165° и 178°).

Известна кристаллическая структура более десяти комплексов никеля(II) с производными основания Шиффа – салицилгидразида [16–22]. В 2019 г. определена кристаллическая структура четырех мооядерных комплексов подобного типа [9]: [NiL<sup>I</sup>] (VII), [Ni(L<sup>I</sup>–Py)] (VIII), [Ni(L<sup>I</sup>–O)Lig] (Lig = Py (IX) и DMSO (X), L<sup>I</sup> – ацетил-ацетон бис(салицилгидразон)). Лиганды (L<sup>I</sup>)<sup>2-</sup>, (L<sup>I</sup>–Py)<sup>2-</sup>, (L<sup>I</sup>–O)<sup>2-</sup> в структурах VII–X тетраден-татные (2N, 2O) *трис*-хелатные. При координации с атомами никеля лиганды L, L–Py, L–O замыкают два пятичленных металлоцикла NiN<sub>2</sub>CO и один шестичленный NiNC<sub>3</sub>N, сочлененный с двумя пятичленными хелатными кольцами по связям Ni–N. В *транс*-октаэдрических комплексах IX, X связи Ni–N(L) (2.021 ± 0.007 и 2.007 ± 0.005 Å) и Ni–O(L) (2.072 ± 0.014 и 2.036 ± 0.012 Å) сопоставимы по длине с аналогичными связями в исследованном *цис*-октаэдрическом комплексе I (см. выше, тогда как в двух *цис*-квадратных комплексах VII, VIII аналогичные связи существенно короче (Ni–N(L) 1.810 ± 0.003 и 1.805 ± 0.002 Å, Ni–O(L) 1.860 ± 0.004 и 1.844 ± 0.003 Å).

Во всех четырех структурах есть прочные внутримолекулярные ВС N–H...O в VII, O–H...N в VII–X между фенольными атомами кислорода и иминными атомами азота (N...O 2.550 ± 0.045, 2.601 ± 0.041, 2.550 ± 0.013 и 2.563 ± 0.009 Å соответственно в VII, VIII, IX и X).

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах салицилгидразида (L) и полученных комплексов II–VI (табл. 5) выполнено с учетом данных [1, 23–26]. Для салицилгидразида характерны разнообразные внутри- и межмолекулярные ВС. Согласно данным PCA [27], в кристаллической структуре гидразида *орто*-оксибензойной кислоты группы OH в *орто*-положении участвуют во внутримолекулярной ВС с атомом кислорода гидразидной карбоксигруппы, что приводит к образованию шестичленного H-кольца OHOC<sub>3</sub>, смежного с ароматическим циклом через общую связь C–C. Кроме того, молекулы салицилгидразида попарно соединены межмолекулярными ВС N–H...N, в результате образуются центросимметричные димеры с центральным шестичленным H-циклом N<sub>2</sub>HN<sub>2</sub>H, включающим две межмолекулярные ВС. Отметим, что циклическая система с межмолекулярными ВС N–H...N характерна для гидразидкарбоновых кислот и найдена в од-

**Таблица 3.** Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей в соединении I

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	<DHA, град
O(4)–H(4B)...O(9)#1	0.82	1.72	2.544(3)	178
O(6)–H(6C)...O(8)#2	0.82	1.77	2.574(3)	165
N(1)–H(1A)...O(7)#3	0.89	2.05	2.909(3)	161
N(5)–H(5B)...O(9)#3	0.89	2.03	2.896(3)	164
N(3)–H(3C)...O(4)#4	0.89	2.34	3.223(3)	174
O(5A)–H(5A)...O(2)	0.82	1.85	2.538(3)	141
N(1)–H(1B)...O(7)	0.89	2.12	2.910(3)	147
N(2)–H(2A)...O(5A)	0.86	2.02	2.676(5)	133
N(2)–H(2A)...O(10)	0.86	2.18	2.820(3)	131
N(3)–H(3B)...O(7)	0.89	2.55	3.240(3)	135
N(4)–H(4C)...O(4)	0.86	1.98	2.624(3)	131
N(6)–H(6B)...O(6)	0.86	2.01	2.638(3)	128

Симметричные преобразования эквивалентных атомов:

#1  $x, -y + 1, z - 0.5$ ; #2  $x + 0.5, y - 0.5, z$ ; #3  $-x + 1, -y + 1.2, -z + 1$ ; #4  $-x + 1, y, -z + 0.5$ .

**Таблица 4.** Данные химического анализа комплексов карбоксилатов никеля(II) с салицилгидразидом

Соединение	Выход, %	Найдено, %				Брутто-формула
		Вычислено, %				
		C	H	N	Ni	
II	85	<u>50.60</u>	<u>6.29</u>	<u>10.00</u>	<u>10.80</u>	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ni
		50.97	6.02	9.91	10.44	
III	83	<u>55.60</u>	<u>4.44</u>	<u>10.80</u>	<u>7.50</u>	C <sub>35</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Ni
		55.48	4.49	11.10	7.79	
IV	81	<u>49.55</u>	<u>4.60</u>	<u>12.00</u>	<u>8.29</u>	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Ni
		49.93	4.30	12.05	8.46	
V	87	<u>47.49</u>	<u>4.46</u>	<u>13.50</u>	<u>9.01</u>	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Ni (малеат)
		47.69	4.13	13.35	9.38	
VI	82	<u>47.47</u>	<u>4.49</u>	<u>13.00</u>	<u>9.44</u>	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Ni (фумарат)
		47.69	4.13	13.35	9.38	

ном из изомеров 3-метил-4-фураксанкарбогидразида [28] (N...N 2.928 Å, угол NHN 153°) и в гидразиде никотиновой кислоты [29] (N...N 2.967 Å, угол NHN 168°). Н-цикл ОНОС<sub>3</sub> с участием *орто*-гидроксильного атома кислорода, найденного в структуре молекулы L, присутствует и в других производных ароматических кислот, например, в структуре 2,5-диацетилгидрохинона [30] (O...O 2.58 Å, H...O 1.87 Å, угол ОНО 145°). Из-за образования ВС в ИК-спектре кристаллического салицилгидразида частоты  $\nu(\text{N-H})$  и  $\nu(\text{C=O})$  смещены в низкочастотную область. Поэтому следу-

ет сравнивать частоту  $\nu(\text{C=O})$  (амид I) в ИК-спектрах синтезированных нами комплексов с частотой  $\nu(\text{C=O})$  органических соединений в таких условиях, когда вероятность проявления и внутри-, и межмолекулярных ВС минимальна. В наибольшей степени этому соответствует газообразное состояние. По данным [31], в ИК-спектре газообразного салицилгидразида полоса  $\nu(\text{C=O})$  фиксируется около 1660 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектрах синтезированных нами соединений никеля(II) по сравнению со спектром газообразной органической молекулы частота этой полосы по-

Таблица 5. Волновые числа (частоты, см<sup>-1</sup>) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах салицилгидразида и его комплексов с карбоксилатами никеля(II)

Отнесение	L	[NiL <sub>2</sub> ]Val <sub>2</sub>	[NiL <sub>3</sub> ]Benz <sub>2</sub>	[NiL <sub>3</sub> ]Pht · H <sub>2</sub> O	[NiL <sub>3</sub> ]Mal	[NiL <sub>3</sub> ]Fum
$\nu(\text{NH} + \text{OH})$	3321, 3269, 3056	3277, 3180, 3068	3275	3283, 3230, 3130	3262, 3211	3220, 3075
$\nu(\text{C}-\text{H})$ аром. кольцо		—	3064	2990	2963	2963
$\nu(\text{C}=\text{O})$ амид I	1648	1642	1641	1643	1633	1647
$\delta(\text{NH}_2)$	—	1608	1607*	1607	1608	1608
$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кольцо	1587, 1486	1493	1455	1492, 1455	1474*	1492
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ амид II	1533	1561*	1533	1562, 1543	1566	1567
$\delta(\text{OH})$	1366, 1353	1363	1384	1384	1389	1385
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$ амид III	1301	1316	1316	1314	1308	1313
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCN})$	1178, 1153, 1135	1201, 1159, 1133	1207, 1134	1159, 1146, 1133	1152, 1129	1157, 1134
$\nu$ пульс. кольцо + $\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$	1086, 1035, 964, 947, 882, 850, 823	1098, 1049, 1022, 902, 825	1099, 1070, 1049, 1025, 902, 860, 825	1099, 1083, 1051, 1030, 986, 903	1101, 1031, 901, 865, 834	1098, 1049, 1029, 901, 869, 826
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$	665	662	663	663	662	663
$\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{NCO})$	531	529	528	530	535	531
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		1561*	1607*	1607	1566	1567
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$		1414	1491	1492	1474*	1385
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$		147	116	115	92	182
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ исх. соль		1568	1596	1560	1551	1560
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ исх. соль		1417	1498	1405	1418	1393
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ исх. соль		151	98	155	133	167
$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$		—4	18	—40	—41	15
pK кислоты		pK = 4.86	pK = 4.20	pK <sub>2</sub> = 5.41	pK <sub>2</sub> = 6.22	pK <sub>2</sub> = 4.38

\* В полосу вносят вклад колебания салицилгидразида и анионов.

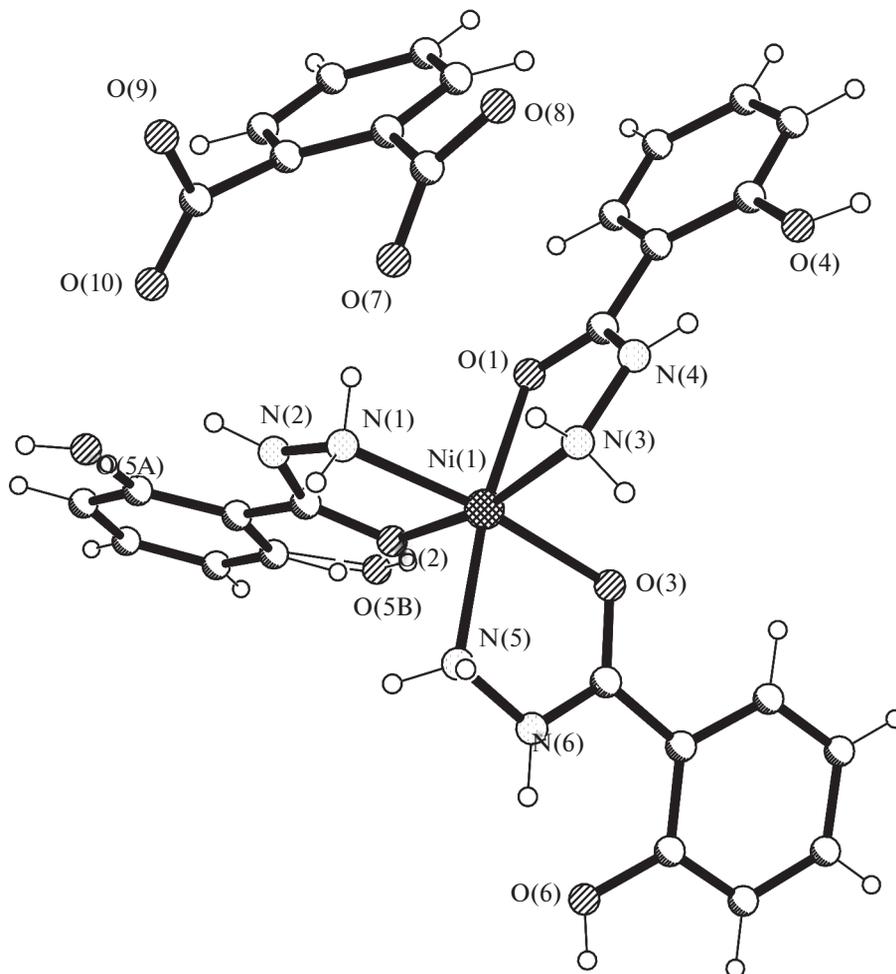


Рис. 1. Строение комплекса.

нижается на  $13\text{--}27\text{ см}^{-1}$ , что указывает на связь салицилгидразида с металлом через атом кислорода. Полосы амид II при  $1533\text{ см}^{-1}$  (в основном  $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ ) и амид III (в основном  $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$ ) при  $1301\text{ см}^{-1}$  повышают свою частоту, кроме ИК-спектра комплекса с бензоат-анионом III. Триплет  $\nu(\text{NH} + \text{OH})$  в спектрах комплексов с различными анионами ведет себя по-разному. Для бензоата III он превращается в синглет, для малеата V и фумарата VI — в дублет. Для валерата II и фталата IV сохраняется триплет, но при этом частоты полос при  $3321$  и  $3269\text{ см}^{-1}$  понижаются, а при  $3056\text{ см}^{-1}$  повышается. Описанное поведение полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных нами комплексов II–VI соответствует данным РСА о связывании салицилгидразида с участием гидразидной группы через атомы кислорода и азота с образованием пятичленного хелатного цикла.

Несмотря на то, что для изомерных малеат- и фумарат-солей брутто-формулы полученных со-

единений идентичны, метод ИК-спектроскопии позволяет успешно различать полученные координационные соединения. Согласно [25, 26], для *цис*- и *транс*-изомеров, каковыми являются малеиновая и фумаровая кислоты, наблюдаются довольно существенные различия полос поглощения деформационных колебаний связей С–Н. Плоское колебание  $\delta(\text{CH})$  *цис*-двойной связи проявляется в области  $1415\text{ см}^{-1}$ , для *транс*-двойной связи такие полосы не наблюдаются. В нашем случае малеатный комплекс отличается от фумаратного присутствием полосы при  $1413\text{ см}^{-1}$ , отсутствующей в спектре фумаратного комплекса. Неплоское колебание  $\delta(\text{CH})$  *цис*-двойной связи проявляется в области  $730\text{--}675\text{ см}^{-1}$ , а *транс*-двойной связи — около  $965\text{ см}^{-1}$ . В нашем случае это соответствует наличию полосы при  $697\text{ см}^{-1}$  для малеатного комплекса и при  $987\text{ см}^{-1}$  для фумаратного комплекса. Имеются и существенные отличия в поведении полос поглощения карбоксигрупп малеат- и фумарат-анионов (табл. 5).

Для интерпретации координационного поведения карбоксигрупп в комплексах по данным ИК-спектроскопии наиболее удобной оказывается величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ , представляющая собой разницу  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  комплекса и исходного карбоксилата, где параметр  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Значительные величины  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  характерны для монодентатно координированных карбоксилат-анионов, малые – для бидентатно координированных и внешне-сферных. Для всех полученных нами комплексов никеля(II) с салицилгидразидом  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  имеет небольшие положительные или даже отрицательные значения, что соответствует внешне-сферному характеру анионов, это подтверждают данные РСА для комплекса I ( $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$ ). В табл. 5 приведены значения рК кислот [32] для той формы аниона, в виде которой он входит в состав координационного соединения (рК для одноосновных кислот и рК<sub>2</sub> для двухосновных). Следует обратить внимание на тот факт, что величины  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  изменяются симбатно с изменением силы кислот, соответствующих изученным анионам. Это можно объяснить следующим образом. Уменьшение рК кислоты соответствует повышению ее способности к диссоциации и уменьшению ее склонности к ассоциации. В нашем случае поведение комплексного катиона подобно поведению протона при диссоциации кислоты. Следовательно, при прочих равных условиях (одинаковые комплексообразователь и лиганд) величину  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ , очевидно, можно в первом приближении считать мерой силы взаимодействия карбоксилат-аниона с комплексным катионом.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Salami H.A., Haruna A.U., Ezeala F.T., Salawu O.W. // Der Pharma Chem. 2015. V. 7. № 4. P. 261. <http://derpharmachemica.com/archive.html>
3. Присяжнюк А.И., Кокшарова Т.В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 1. С. 13.
4. Кокшарова Т.В., Курандо С.В., Стоянова И.В. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 1. С. 60. [Koksharova T.V., Kurando S.V., Stoyanova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 1. P. 54.] <https://doi.org/10.1134/S107036321301009X>
5. Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Стоянова И.В. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 6. С. 901. [Koksharova T.V., Gritsenko I.S., Stoyanova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. № 6. P. 862.] <https://doi.org/10.1134/S1070363206060041>
6. Кокшарова Т.В., Васалатий Т.Н., Полищук В.Е. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 11. С. 852. [Koksharova T.V., Vasalatii T.N., Polishchuk V.E. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 11. P. 790.] <https://doi.org/10.1023/b:ruco.0000003436.77280.ac>
7. Садиков Г.Г., Анцышклина А.С., Кокшарова Т.В. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 4. С. 597. [Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Koksharova T.V. et al. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 4. P. 528.] <https://doi.org/10.1134/S1063774512030170>
8. Сергиенко В.С., Кокшарова Т.В., Суражская М.Д., Скакун Т.С. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1146. [Sergienko V.S., Koksharova T.V., Surazhskaya M.D., Skakun T.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1171.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618090176>
9. Анцышклина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 176. [Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V., Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 50.] <https://doi.org/10.1134/S003602361402003X>
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
11. Кокшарова Т.В., Мандзий Т.В., Стоянова И.В., Полищук А.А. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1714. [Koksharova T.V., Mandzii T.V., Stoyanova I.V., Polishchuk A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2361.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216100194>
12. Анцышклина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1671. [Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 10. P. 1571.] <https://doi.org/10.1134/S003602360610010X>
13. Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В., Анцышклина А.С. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 668. [Sadikov G.G., Koksharova T.V. // Crystallography Reports. 2008. V. 53. № 4. P. 631.] <https://doi.org/10.1134/S1063774508040135>
14. Садиков Г.Г., Анцышклина А.С., Кокшарова Т.В. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 847. [Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Koksharova T.V. et al. // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 5. P. 819.] <https://doi.org/10.1134/S1063774507050112>
15. Анцышклина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1379. [Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 8. P. 1310.] <https://doi.org/10.1134/S003602360908021X>
16. Laziz D., Beghidja C., Baali et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 497. P. 119085.
17. Cariery K.C., Curtin M.A., Clarce M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 4947.
18. Choi S., Delaney S., Orbai L. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 5481.
19. Zhxhiong R., Lackner S., Akermann L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 3153.
20. Xiao-hua Cai, Bing Xie // Rev. Acc. 2015. V. 1. P. 184.

21. *Hutair M.O., Liu P.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 9909.
22. *Cho S.H., Kim J.Y., Kwak J., Chang S.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5068.
23. *Iskander M.F., Zayan S.E., Khalifa M.A., El-Sayed L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 3. P. 551. [https://doi.org/org/10.1016/0022-1902\[74\]80112-0](https://doi.org/org/10.1016/0022-1902[74]80112-0)
24. *Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 6. С. 1564.
25. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
26. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
27. *Кроль И.А., Агре В.М., Пангани В.С.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 194. [*Krol' I.A., Agre V.M., Pangani V.S.* // J. Struct. Chem. 1988. V. 29. № 2. P. 336.] <https://doi.org/org/10.1007/bf00748003>
28. *Callert M., Chiari G., Germain G., Viterbo D.* // Acta Crystallogr. 1973. V. 29B. P. 1618.
29. *Jensen L.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 4663.
30. *Waisman E., Grabowski M.G., Steplen A., Cagler M.* // Cryst. Struct. Commun. 1978. V. 7. P. 232.
31. NIST [National Institute of Standards and Technology] Standard Reference Data Program Collection [C], 2009.
32. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974.