

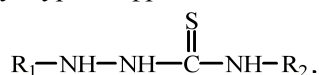
УДК 546.742+547-304.6+547-305+54.022

Г.Г.Репіч, С.І.Орисик, О.В.Северіновська, В.І.Пехньо

КОРЕЛЯЦІЯ СПЕКТРАЛЬНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ ТА РСА У ВИЗНАЧЕННІ РІЗНОТИПНОЇ КООРДИНАЦІЇ ТІОСЕМИКАРБАЗОНУ В КОМПЛЕКСІ Ni(II)

Синтезовано та виділено в кристалічному стані новий катіонний комплекс Ni(II) з різнотипною координацією двох молекул саліциліденгідразону алілтіосемикарбазону. Дослідження його структури методом рентгеноструктурного аналізу показало наявність коротких контактів між оксигенами феноксільних ядер двох сусідніх молекул комплексу, що свідчить про участь цих атомів в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків та вказує на координацію однієї з молекул ліганду в молекулярній формі без депротонізації ОН-групи феноксільного ядра. Визначено ІЧ, РФС, ЕСП та MALDI мас-спектрометричні характеристики, які також вказують на перебування молекул ліганду одночасно в молекулярній та аніонній формах.

ВСТУП. Тіосемикарбазони (ТСК, карботіоаміди) — сполуки, молекули яких містять наступний структурний фрагмент:



Це ефективні хелатуючі реагенти [1—4], що здатні утворювати стійкі координаційні сполуки з іонами перехідних металів завдяки можливості введення відповідних функціональних груп у положення замісників R₁, R₂, з додатковими донорними центрами в сприятливих для хелатування позиціях, що розширює координаційні можливості тіосемикарбазонів і дозволяє легко отримувати нові полідентатні лігандні системи та моно-, бі- і поліядерні комплекси на їх основі [2, 5].

Введення саліцилового фрагменту до складу ТСК збільшує дентатність та значно розширює координаційні властивості лігандної системи. Здатність останнього до тіон-тіольної ізомерії та присутність ОН-групи саліцилового фрагменту дає можливість для координації ліганду у формі моно- (HL⁻) [6, 7] чи діаніона (L²⁻) [8, 9], а також у молекулярній формі [10, 11] (схема 1). Таке різноманіття форм ліганду, спроможних до координації, приводить до утворення, залежно від умов синтезу та заряду металу-комплексоутворювача, катіонних, аніонних та молекулярних (внутрішньоконплесних) сполук [12—14]. Водночас з цим наявність різних, з позиції теорії ЖМКО, донорних атомів сприяє проходженню кон-

курентної координації. Три основні способи координації молекули тіосемикарбазону саліцилового альдегіду наведено на схемі 1. В якості лігандної системи нами обрано саліциленгідразон алілтіосемикарбазону (СГАТ-СК) (схема 2).

У попередніх роботах [15—19], проведених в ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України та ІОХ НАН України, було досліджено комплексоутворення цього ліганду з рядом іонів перехідних металів Ru³⁺, Rh³⁺, Pd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, представлено спектральну та структурну характеристики отриманих сполук та показано можливість використання цього ТСК для екстракційного вилучення Ru³⁺, Rh³⁺, Pd²⁺ з кислих і нейтральних водних розчинів — відходів

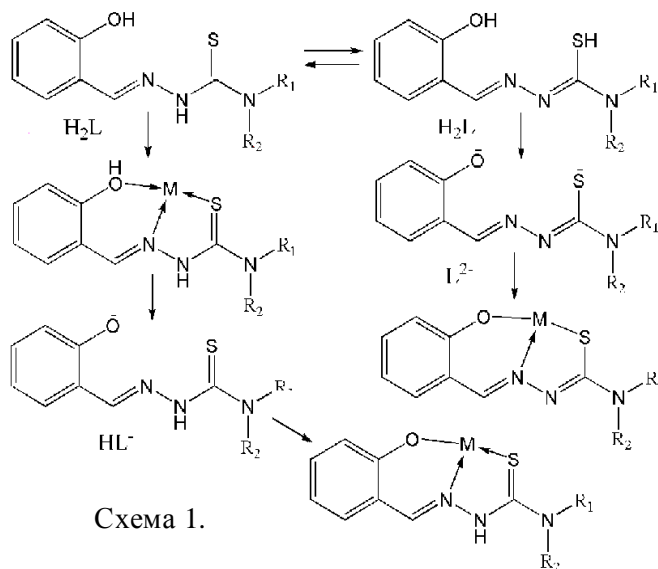
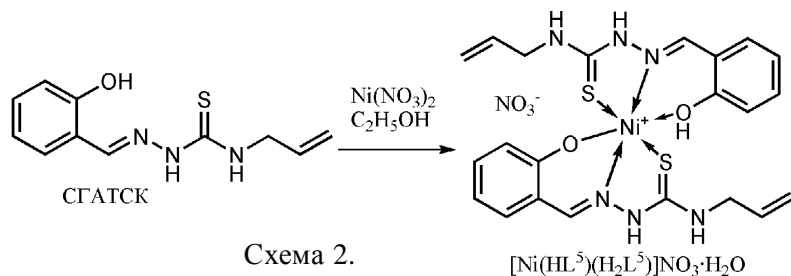


Схема 1.



гальванічних процесів [18]. Особливістю даного тіосемикарбазону є наявність алільного фрагменту, який, в залежності від умов синтезу, може підлягати різного роду хімічним перетворенням. У роботах [15, 18] встановлено, що рН впливає не тільки на таутомерію, але і на здатність даного тіосемикарбазону до циклізації.

Дана робота є продовженням циклу робіт [15–19], приведено синтез та показано кореляцію спектральних та РСА-даних по дослідженню різнотипної координації двох молекул тіосемикарбазону в новому комплексі Ni(II) катіонного характеру з октаедричною формою координаційного поліедру.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакцію комплексоутворення $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ із СГАТСК проводили в нейтральному середовищі, в результаті чого отримано комплекс зеленого кольору з октаедричною формою координаційного вузла (схема 2). На відміну від раніше одержаних комплексів Fe(III), Co(III), Cu(II) [19] у досліджуваній сполуці одна молекула тіосемикарбазону координована в нейтральній формі, а друга — в монодепротонованій. Комплекс кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P21/c$, табл. 1. Асиметрична одиниця містить дві незалежні молекули комплексу (позначені індексами А і В) з однаковою молекулярною будовою. Чисельні значення структурних параметрів представлені попарно для аналогічних структурних фрагментів незалежних молекул А і В.

Координаційні поліедри обох атомів Ni мають незначно викривлену октаедричну будову і сформовані атомами S(1), S(2) карботіоаміду, N(1), N(4) азометинової групи та O(1), O(2) фенокисьного ядра двох тридентатно хелатно координованих молекул ліганду за стандартним O,N,S-способом (рис. 1). Утворені 5- та 6-членні хелатні ме-

талоцикли не є абсолютно плоскими і деформовані у конформацію ванни. В зовнішню сферу комплексу входять нітрат-іон та молекула води. Валентні кути біля атомів Ni знаходяться в межах $84.3\text{--}99.5^\circ$.

Через невисоку якість експерименту не вдалося встановити з різницевого синтезу Фур'є присутність атомів гідрогену для всіх атомів у структурі. Але положення нітрат-іонів та молекули води, які утворюють короткі контакти з N(2), N(3) та N(5), N(6) [20] (рис. 1), підтверджує присутність атомів гідрогену на обох нітрогенах карботіоамідних фрагментів, що разом зі значеннями довжин зв'язків S(1)–C(8), S(2)–C(12) та N(2)–C(8), N(5)–C(19) вказує на координацію обох молекул ліганду в тій самій таутомерній формі (табл. 2).

Координовані молекули лігандів не є плоскими, хоча і складаються з двох планарних фра-

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметри	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{12}\text{S}_4$
Молекулярна маса	1210.62
Кристалографічна система, просторова група	Моноклінна, $P21/c$
Елементарна комірка, Å	$a = 10.593(17)$, $b = 27.332(3)$, $c = 20.177(3)$, $\beta = 103.770(12)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	5674.1(14)
Z, розрахована густина, мг/мм ³	4, 1.417
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.879
$F(000)$	2504
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.1×0.02×0.01
Діапазон θ , град	2.86–20.00
Обмеження індексів	$-10 \leq h \leq 10$ $-26 \leq k \leq 26$ $-19 \leq l \leq 19$
Накопичені відбиття / унікальні	34742 / 5282
Завершеність до θ_{max} , %	0.997
Макс. / мін. пропускання	0.9913 / 0.9172
Дані / обмеження / параметри	5282 / 22 / 689
Критерій узгодження F^2	0.957
Кінцевий індекс R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0810$, $wR_2 = 0.1475$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.1992$, $wR_2 = 0.1817$
Макс./мін. дифракційні піки, $e, \text{Å}^{-3}$	0.446 / -0.351

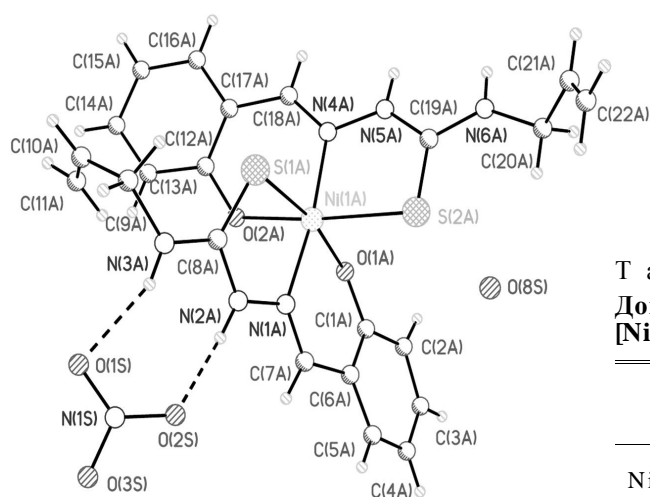


Рис. 1. Кристалічна структура комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

гментів — саліцилового і карботіоамідного. Середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації для саліцилових $\text{O}(1)\text{--C}(1)\text{--C}(2)\text{--C}(3)\text{--C}(4)\text{--C}(5)\text{--C}(6)\text{--C}(7)$, $\text{O}(2)\text{--C}(12)\text{--C}(13)\text{--C}(14)\text{--C}(15)\text{--C}(16)\text{--C}(17)\text{--C}(18)$ фрагментів складає $[0.0281; 0.0144 \text{ \AA}]$, $[0.0124; 0.0212 \text{ \AA}]$, а для карботіоамідних $\text{N}(1)\text{--N}(2)\text{--C}(8)\text{--S}(1)\text{--N}(3)\text{--C}(9)$ та $\text{N}(4)\text{--N}(5)\text{--C}(19)\text{--S}(2)\text{--N}(6)\text{--C}(20)$ — $[0.0628; 0.0529 \text{ \AA}]$, $[0.0085; 0.0174 \text{ \AA}]$. Значення двогранного кута між площинами саліцилових та карботіоамідних фрагментів складає $28.0, 25.7^\circ$ та $19.0, 11.2^\circ$ для двох молекул ліганду в складі комплексної частки відповідно. Алільні замісники біля атомів $\text{N}(3)$ мають ортогональну орієнтацію по відношенню до площин карботіоамідних фрагментів. Торсіонний кут $\text{C}(8)\text{--N}(3)\text{--C}(9)\text{--C}(10)$ становить $88.47, 87.25^\circ$. Алільний замісник біля атома $\text{N}(6\text{A})$ розупорядкований по двом позиціям (A і C) з поворотом навколо одинарного зв'язку $\text{C}(20\text{--C}(21))$. Торсіонні кути $\text{N}(6\text{A})\text{--C}(20\text{A})\text{--C}(21\text{A})\text{--C}(22\text{A})$, $\text{N}(6\text{A})\text{--C}(20\text{C})\text{--C}(21\text{C})\text{--C}(22\text{C})$ дорівнюють 125.73° та -11.13° відповідно.

Аналіз кристалічної упаковки комплексу показав наявність коротких контактів між координованими атомами оксигену феноксильних ядер $\text{O}(1\text{A})\dots\text{O}(1\text{B})$, $\text{O}(2\text{A})\dots\text{O}(2\text{B})$ 2.423 та 2.43 \AA відповідно (сума Ван-дер-Ваальсових радіусів O--O — 3.04 \AA [20]), що вказує на наявність сильних водневих зв'язків між даними атомами і дає можливість припустити різ-

нотипну координацію двох молекул ліганду [12]. Одна молекула координована як моноаніон, а друга — в молекулярній формі, що пояснює присутність нітрат-іона в зовнішній сфері комплексу, хоча локалізувати положення протонів на оксигенах феноксильних ядер не вдалося через низьку якість експерименту. В кристаліч-

Т а б л и ц я 2

Довжини зв'язків та кути в структурі комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Зв'язок	Довжина, \AA	Кут	Значення, град
$\text{Ni}(1\text{A})\text{--N}(1\text{A})$	1.988(10)	$\text{N}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--N}(4\text{A})$	172.4(6)
$\text{Ni}(1\text{A})\text{--N}(4\text{A})$	2.017(10)	$\text{N}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--O}(1\text{A})$	86.4(5)
$\text{Ni}(1\text{A})\text{--O}(1\text{A})$	2.066(9)	$\text{N}(4\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--O}(1\text{A})$	99.6(4)
$\text{Ni}(1\text{A})\text{--O}(2\text{A})$	2.133(9)	$\text{N}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--O}(2\text{A})$	90.4(4)
$\text{Ni}(1\text{A})\text{--S}(1\text{A})$	2.387(4)	$\text{N}(4\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--O}(2\text{A})$	85.6(5)
$\text{Ni}(1\text{A})\text{--S}(2\text{A})$	2.456(4)	$\text{O}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--O}(2\text{A})$	83.8(3)
$\text{Ni}(1\text{B})\text{--N}(4\text{B})$	2.002(12)	$\text{N}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(1\text{A})$	84.3(4)
$\text{Ni}(1\text{B})\text{--N}(1\text{B})$	2.031(11)	$\text{N}(4\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(1\text{A})$	89.3(3)
$\text{Ni}(1\text{B})\text{--O}(2\text{B})$	2.059(8)	$\text{O}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(1\text{A})$	168.9(3)
$\text{Ni}(1\text{B})\text{--O}(1\text{B})$	2.070(8)	$\text{O}(2\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(1\text{A})$	90.3(2)
$\text{Ni}(1\text{B})\text{--S}(2\text{B})$	2.357(4)	$\text{N}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(2\text{A})$	99.3(3)
$\text{Ni}(1\text{B})\text{--S}(1\text{B})$	2.396(4)	$\text{N}(4\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(2\text{A})$	85.7(4)
$\text{S}(1\text{A})\text{--C}(8\text{A})$	1.617(14)	$\text{O}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(2\text{A})$	89.3(3)
$\text{S}(2\text{A})\text{--C}(19\text{A})$	1.676(14)	$\text{O}(2\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(2\text{A})$	167.8(2)
$\text{S}(1\text{B})\text{--C}(8\text{B})$	1.698(13)	$\text{S}(1\text{A})\text{--Ni}(1\text{A})\text{--S}(2\text{A})$	98.02(15)
$\text{S}(2\text{B})\text{--C}(19\text{B})$	1.60(2)	$\text{N}(4\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--N}(1\text{B})$	173.4(5)
$\text{N}(2\text{A})\text{--C}(8\text{A})$	1.366(15)	$\text{N}(4\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--O}(2\text{B})$	88.0(5)
$\text{N}(2\text{B})\text{--C}(8\text{B})$	1.334(14)	$\text{N}(1\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--O}(2\text{B})$	90.4(4)
$\text{N}(5\text{A})\text{--C}(19\text{A})$	1.357(15)	$\text{N}(4\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--O}(1\text{B})$	96.2(4)
$\text{N}(5\text{B})\text{--C}(19\text{B})$	1.352(18)	$\text{N}(1\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--O}(1\text{B})$	89.9(4)
$\text{O}(1\text{A})\text{--C}(1\text{A})$	1.332(15)	$\text{O}(2\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--O}(1\text{B})$	81.4(3)
$\text{O}(1\text{B})\text{--C}(1\text{B})$	1.342(15)	$\text{N}(4\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(2\text{B})$	82.4(5)
$\text{O}(2\text{A})\text{--C}(12\text{A})$	1.365(14)	$\text{N}(1\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(2\text{B})$	100.2(3)
$\text{O}(2\text{B})\text{--C}(12\text{B})$	1.305(16)	$\text{O}(2\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(2\text{B})$	166.4(3)
$\text{N}(1\text{A})\text{--C}(7\text{A})$	1.305(15)	$\text{O}(1\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(2\text{B})$	90.0(2)
$\text{N}(1\text{B})\text{--C}(7\text{B})$	1.271(14)	$\text{N}(4\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(1\text{B})$	92.7(3)
$\text{N}(4\text{A})\text{--C}(18\text{A})$	1.307(15)	$\text{N}(1\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(1\text{B})$	81.0(4)
$\text{N}(4\text{B})\text{--C}(18\text{B})$	1.281(16)	$\text{O}(2\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(1\text{B})$	93.6(3)
		$\text{O}(1\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(1\text{B})$	169.6(3)
		$\text{S}(2\text{B})\text{--Ni}(1\text{B})\text{--S}(1\text{B})$	96.49(15)

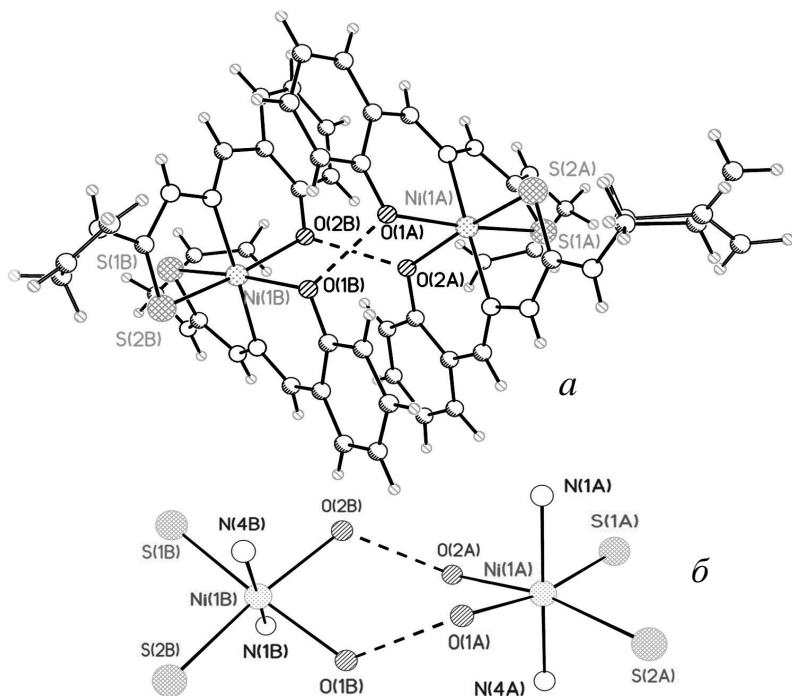


Рис. 2. Асиметрична одиниця (а) та фрагмент димеризації (б) комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ній структурі молекули комплексу утворюють макроциклічні димери (рис. 2, а, б), які з'єднані між собою сіткою водневих зв'язків N–H...O, O–H...O (табл. 3). Хоча локалізувати протони на зовнішньосферних молекулах води не вдалося, короткі контакти O(7S)...O(4S) та O(7S)...O(8S) свідчать про участь цих атомів у формуванні міжмолекулярних водневих зв'язків.

Слід відмітити, що координація двох молекул ліганду одночасно в протонованій та депротонованій формах можуть ускладнити або зробити неможливим правильну інтерпретацію будови таких сполук за відсутності рентгеноструктурного аналізу. В деяких випадках навіть наявність структури може привести до неправильних висновків щодо ступеня окиснення центрального атома, оскільки іноді важко чи взагалі неможливо виявити з рентгенівського експерименту протон на недепротонуваний молекулі ліганду, особливо, якщо кристал був недостатньо якісним для проведення РСА [21]. Щоб запобігти цьому, слід звертати увагу на не-

звичайні ступені окиснення центрального атома, встановленого емпірично за даними рентгеноструктурного аналізу. Якщо фенільний оксиген недепротонований, то він має бути задіяний в утворенні водневого зв'язку з будь-яким атомом акцептора, що приводить до короткого контакту (значно менше суми ван-дер-ваальсових радіусів) між оксигеном ОН-групи та атомом акцептора. Або для вирішення цього питання потрібно використати інші методи для підтвердження ступеня окиснення центрального атома, наприклад метод рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФС).

На основі РФС нами встановлено валентність металу по визначенні енергії зв'язку Ni 2p-електронного переходу. Аналіз РФС сполуки 1 показав наявність піку з енергією зв'язку 854 еВ, що відповідає двохвалентному іону нікелю (рис. 3, а) [22, 23]. Крім цього, методом РФС можна визначити внутрішньосферне та зовнішньосферне розташування іонів у комплексі, що є актуальним для даної сполуки. Оскільки в зовнішній сфері розташований нітрат-іон, ми провели ана-

Т а б л и ц я 3

Водневі зв'язки в структурі комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(6B)–H(6NB)...O(7S)	0.86	2.10	2.91(2)	157.8
N(5B)–H(5NB)...O(7S)	0.86	2.15	2.95(2)	155.8
N(5A)–H(5NA)...O(5S)# 1 *	0.86	1.81	2.661(19)	168.5
N(6A)–H(6NA)...O(6S)# 1	0.86	1.89	2.744(18)	172.8
N(3B)–H(3NB)...O(3S)# 2	0.86	2.08	2.896(17)	157.9
N(2B)–H(2NB)...O(2S)# 2	0.86	1.96	2.807(15)	169.0
O(4S)...O(7S)			2.70(3)	
O(7S)–O(8S)			3.02(3)	
O(1A)–O(1B)			2.424(12)	
O(2A)–O(2B)			2.428(11)	

* # 1: x, –y+1/2, z+1/2; # 2: x–1, y, z.

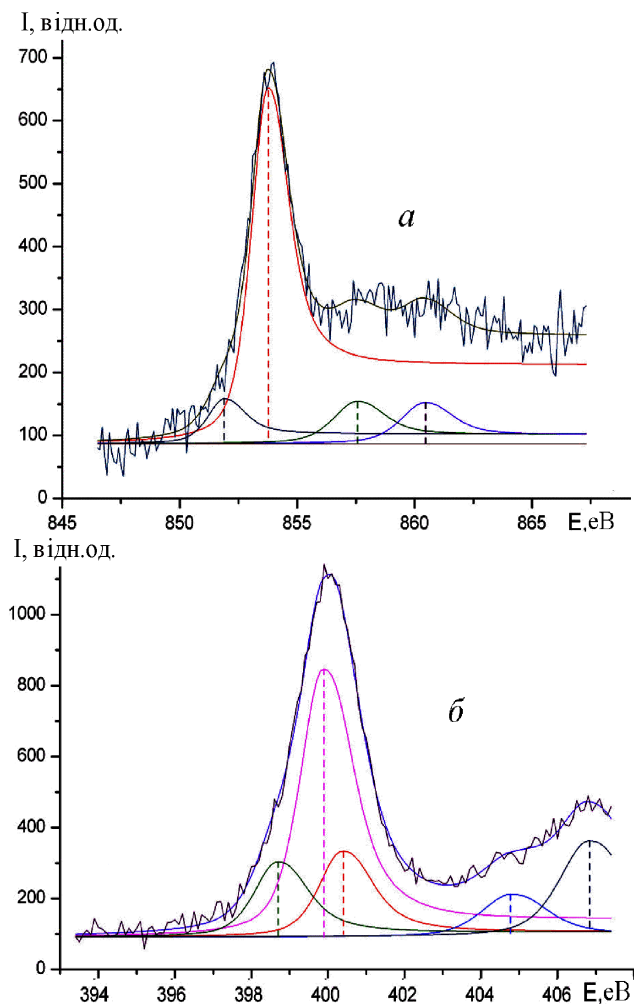


Рис. 3. Положення $Ni 2p_{3/2}$ (а) та $N 1s$ - (б) ліній у РФС комплексу $[Ni(HL)(H_2L)]NO_3 \cdot H_2O$.

ліз РФС $1s$ -електронного переходу азоту. В результаті встановлено, що $N 1s$ -лінія має три піки з енергіями зв'язку 400.0 та 404.77, 406.84 еВ. Розклад її на гаусові компоненти показав наявність декількох компонент з $E_{зв}$ 398.7, 399.9, 400.4 еВ, які відповідають трьом нееквівалентним нітрогенам N^1H , N^2H та $-N^3=$ СГАТСК (рис. 3, б). А компоненти з $E_{зв}$ 404.77, 406.84 еВ відповідають нітрогену зовнішньосферного нітрат-аніона.

Для ідентифікації недепротонованої ОН-групи фенокисьного ядра СГАТСК у комплексі було використано метод ІЧ-спектроскопії. Результати показали, що високочастотна область спектру містить широку смугу поглинання (СП) в області 3210—3257 cm^{-1} , яка, скоріше за все,

включає дві СП валентних коливань зв'язків NH і OH, які перекриваються, що і зумовлює розширення цієї СП. На відміну від комплексу високочастотна область вільного СГАТСК містить чітко виражену вузьку СП при 3399 cm^{-1} та розширену — при 3167 cm^{-1} , що відповідають $\nu(OH)$ фенокисьного ядра та $\nu(NH)$. Комплексоутворення приводить до зсуву СП $\nu(NH)$ у високочастотну область на $\Delta\nu \sim 58 cm^{-1}$. Крім того, в спектрі комплексу присутня широка смуга поглинання з максимумом при 3461 cm^{-1} ($\nu(OH)$ сольватних молекул води). Дублетна (1620, 1600 cm^{-1}) СП валентних коливань азометинової ($-C=N-$) групи, яка є характерною для вільного СГАТСК, при комплексоутворенні зазнає низькочастотного зсуву на $\Delta\nu \sim 23 cm^{-1}$ та перекривається з деформаційними коливаннями $\delta(NH)$, утворюючи одну інтенсивну широку смугу поглинання при 1597 cm^{-1} . СП $\nu(-N-CS-N-)$ при 1543 та $\nu(C-O)_{феніл}$ при 1219 cm^{-1} зсуваються у високочастотну область на $\Delta\nu \sim 23$ та 20 cm^{-1} , що вказує на участь цих груп у координації до іона металу. Широка смуга з максимумом при 1309 cm^{-1} характеризує валентні коливання аніона NO_3^- . У низькочастотній області спектра комплексу присутні СП $\nu(M-N)$ та $\nu(Ni-S)$ при 474 та 277 cm^{-1} відповідно. Коливання зв'язку Ni-O не вдалося достовірно ідентифікувати через їх перекривання з $\delta(CH)$ алільного фрагменту або з позаплощинними деформаційними коливаннями $\delta(CH)$ ароматичного ядра.

Для виявлення протону недепротонованої форми СГАТСК у комплексі проаналізовано дані методу MALDI мас-спектроскопії сполуки. В результаті в спектрі комплексу зареєстровано декілька піків, які відповідають фрагментам складу $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2 - CH_2]$, $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2 + NO_3 + H_2O]$, $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2 - CH_2 +$ синапова кислота], з масами 513, 607 та 737 Da (рис. 4). Пік молекулярного іона $C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2$ з масою 527 m/z є малоінтенсивним та не може бути ідентифікований однозначно. Слід відмітити, що в умовах проведення мас-спектрометричного експерименту можуть відбуватися редокс-перетворення та процеси протонного обміну, що не дозволяє однозначно ідентифікувати пік молекулярного іона з протонованою ОН-групою фенокисьного ядра. Однак наявність піку з масою 607.37 m/z однозначно вказує на встановлений склад комплексу.

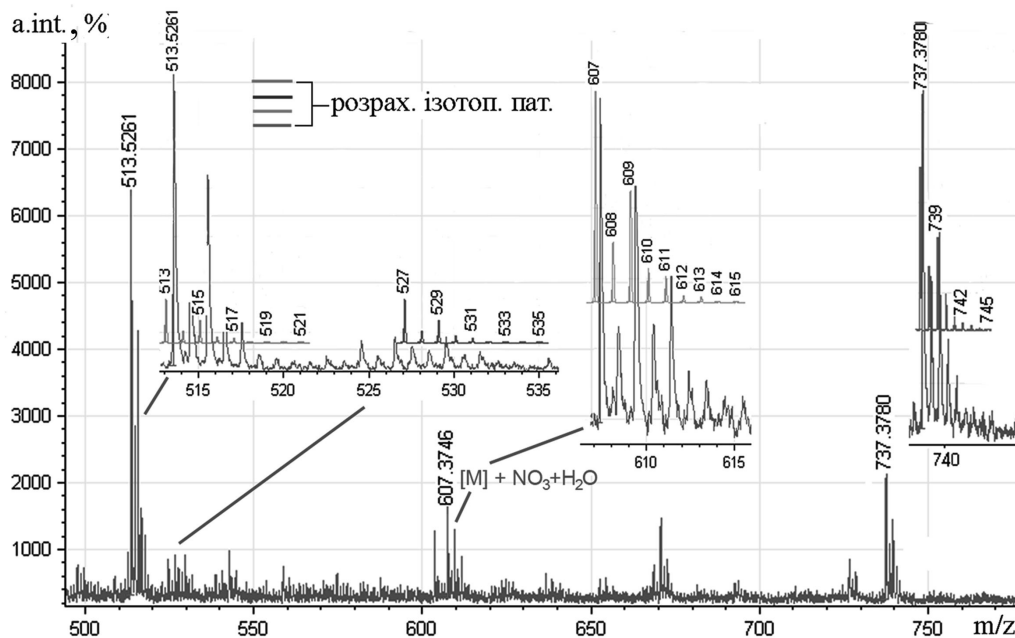


Рис. 4. Фрагмент MALDI мас-спектру комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, одержаний у рефлектронному режимі реєстрації негативних іонів.

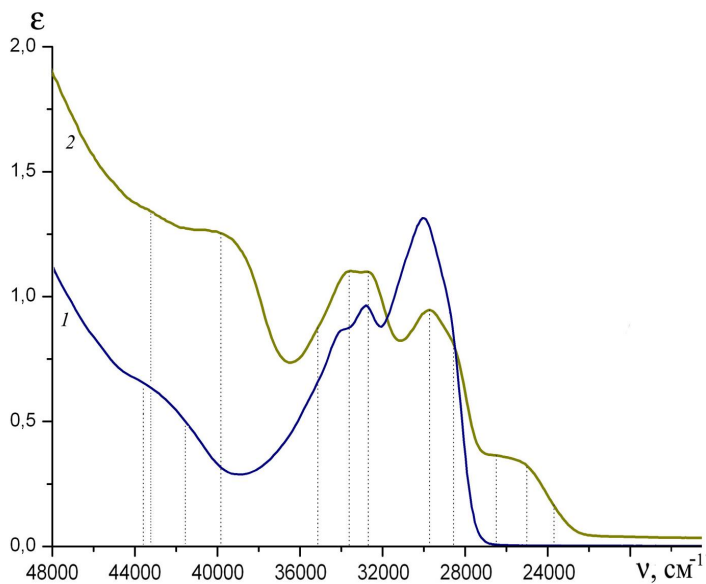


Рис. 5. ЕСП СГАТСК (1) та комплексу $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

У спектрі ЕСП досліджуваної сполуки зафіксовано зміщення смуг поглинання у низькочастотну область у порівнянні з вільним СГАТСК (рис. 5). Плечеподібні смуги при 43340 та 39830 cm^{-1} відповідають за $\pi \rightarrow \pi^*$ переходи в ароматичному ядрі, зміщені відносно ліганду на $\Delta\nu =$

-148 та -1840 cm^{-1} . Такий діапазон їх зсуву може опосередковано свідчити про координацію протонованої та непротонованої форми фенокиського ядра. СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ азометинового та карботіоамідного фрагментів зміщені на 405/98 та 280/157 cm^{-1} , що вказує на їх координацію до центрального іона металу. Очікувана широка плечеподібна СП переносу заряду з ліганду на метал $[\text{S} \rightarrow \text{M}]$ у комплексі спостерігається при 25730 cm^{-1} . СП $d-d$ -переходів в іоні металу (23700, 20700 cm^{-1}) візуалізували в спектрі тільки при підвищеній концентрації комплексу до 0.1 М.

$[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1). До розчину (0.0364 г, 0.125 ммоль) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ повільно, при перемішуванні, додали розчин СГАТСК (0.0587 г, 0.25 ммоль) у 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Утворений світло-зелений розчин залишили на кристалізацію. Через 3 доби отримали світло-зелені голчасті кристали, які відфільтрували, промили спиртом, ефіром. $T_{\text{розкл}} > 210^\circ\text{C}$. Вихід 0.053 г, 72 %.

Знайдено, %: С 44.65, Н 4.32, N 16.52, S 10.97. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_6\text{S}_2\text{Ni}$. Розраховано, %: С 44.76, Н 4.27, N 16.61, S 10.86.

Спектр ІЧ, ν, cm^{-1} : 3461 $\nu(\text{OH})$ сольватних молекул води; 3257–3210 ш $\nu(\text{OH})_{\text{PhOH}}$ та $\nu(\text{NH})$; 3066,

3017 $\nu(\text{=CH})_{\text{аром}}$, асиметричні і симетричні коливання $\nu(\text{=CH}_2)_{\text{аліл}}$, 2935, 2877 $\nu(\text{-CH}_2\text{-})_{\text{аліл}}$; 1597 $\nu(\text{C=N})$ та $\delta(\text{NH})$; 1566 $\delta(\text{N-CS-N})$; 1406 $\nu(\text{C-C})_{\text{ph}}$; 1380 $\nu(\text{CS})$; 1341 $\nu(\text{-C-N-})$; 1309 $\nu(\text{NO}_3^-)$; 1239 $\nu(\text{C-O})_{\text{PhOH}}$; 1160 площинні $\delta(\text{N-CS-N})$; 1093, 1036, 990 $\nu(\text{N-N})$; 945, 900 площинні $\delta(\text{CH})$; 847, 796, 748, 717 позаплощинні $\delta(\text{CH})$; 568, 508 $\delta(\text{CH})_{\text{аліл}}$; 474 $\nu(\text{Ni-N})$; 277 $\nu(\text{Ni-S})$.

Спектр ЕСП, ν , cm^{-1} (10^{-4} М, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 43340 (1350), 39830 (1257); 33625 (1103); 32702 (1100); 29706 (950); 28560 (810); 25720 (350). Смуги при 23700, 20700 cm^{-1} відповідають *d-d*-переходам для октаедричного Ni^{2+} та візуалізуються при збільшенні концентрації комплексу до 10^{-1} М.

РСА виконували на дифрактометрі Bruker Smart Apex2 (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, $\gamma=0.71073 \text{ \AA}$) при температурі -173°C , за методикою дифракції рентгенівських променів на монокристалі. Дані зібрані в режимах ω - і ϕ -сканування та інтегровані програмою SAINT [24]. Корекція абсорбції проведена з використанням техніки мультисканування в програмі SADABS [25]. Структура розшифрована прямим методом і уточнена повноматричним методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для неводневих атомів, із застосуванням пакету програм SHELXTL [26]. Водневі атоми розміщені в ідеалізованих геометричних позиціях та уточнені за моделлю вершичника з $U_{\text{ізо}}(\text{H}) = nU_{\text{екв}}$, $n=1.2$. Перевірку структури здійснювали з використанням багатопільової кристалографічної програми PLATON [27]. Дані експерименту та параметри кристалічної ґратки комплексу наведено в табл. 1.

ІЧ-спектри записано на спектрометрі Specord M80 у діапазоні частот 4000–200 cm^{-1} у таблетках KBr, електронні спектри поглинання — на спектрофотометрі Specord M40 (в інтервалі 50000–11000 cm^{-1}). Мас-спектри одержано методом матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації на приладі Autoflex II (Bruker Daltonics, Германія) у діапазоні 100–2000 m/z у рефлексному режимі реєстрації негативних та позитивних іонів із застосуванням синапової кислоти як матриці, сумарний мас-спектр — шляхом додавання 150 одиничних спектрів.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано і виділено в кристаллическому стані новий катіонний комплекс Ni(II)

с різнотипної координацією двох молекул салициліденгідразона алілітїосемікарбазона. Исследование его структуры методом рентгеноструктурного анализа показало наличие коротких контактов между кислородами феноксильных фрагментов двух соседних молекул комплекса, что свидетельствует об участии этих атомов в образовании межмолекулярных водородных связей и указывает на координацию одной из молекул лиганда в молекулярной форме без депротонизации феноксильного ядра. Выявлено ИК, РФС, ЭСП и MALDI масс-спектрометрические характеристики, дополнительно указывающие на пребывание молекул лиганда одновременно в молекулярной и анионной формах.

SUMMARY. The novel cationic Ni(II) complex has been synthesized and isolated in the crystalline state involving different types coordination of two molecules of salicylhydrazone allylthiosemicarbazone. Studying of the structure by X-ray analysis showed a presence of short contacts between phenoxyl oxygens of the neighboring complex molecules which indicates a presence of intermolecular hydrogen bonds between these atoms and shows that one of the ligand molecules is coordinated in molecular form without deprotonization of phenoxyl OH-group. The IR, XPS, UV-Vis and MALDI mass spectrometric characteristics were found that also indicates the stay of ligand molecules at the same time in molecular and anionic forms.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lobana T.S., Sharma R., Sharma R., Khana S. // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**, № 7–8. -P. 977–1055.
2. Casas J.S., Garcia-Tasende M.S., Sordo J. // *Ibid.* -2000. -**209**, № 1. -P. 197–261.
3. Chandra S., Ballabh P. // *Int. J. Pharm. Sci. Res.* -2013. -**1–4**, № 6. -P. 2393–2399.
4. Castineiras A., Pedrido R. // *Dalton Trans.* -2010. -**39**. -P. 3572–3584.
5. Padhye S. // *Coord. Chem. Rev.* -1985. -**63**. -P. 127–160.
6. Sen S., Shit S., Mitra S., Batten S.R. // *Struct. Chem.* -2008. -**19**. -P. 137–142.
7. Garcia-Reynaldos P.X., Hernandez-Ortega S., Toscano R.A., Valdes-Martinez J. // *Supramolecular Chem.* -2007. -**19**, № 8. -P. 613–619.
8. John R.P., Sreekanth A., Kurup M.R.P., Fun H.-K. // *Polyhedron.* -2005. -**24**. -P. 601–610.
9. Powell R.E., Schwalbe C.H., Tizzard G.J., van Koningsbruggena P.J. // *Acta Cryst.* -2014. -**C70**. -P. 595–598.
10. Wang Y.-T., Li H.-L., Wang J.-G. // *Z. Kristallogr.* -2010. -**225**. -P. 79–80.
11. Zimmer M., Schulte G., Luo X.-L., Crabtree R.H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1991. -**30**. -P. 193–194.
12. Shawish H.B., Paydar M., Looi C.Y. et al. // *Trans. Met. Chem.* -2014. -**39**. -P. 81–94.

-
13. *Yemeli E.W.T., Blake G.R., Douvalis A.P. et al.* // Chem. Eur. J. -2010. -DOI: 10.1002/chem.201002100.
 14. *Li Z.-Y., Dai J.-W., Gagnon K.J., Cai H.-L. et al.* // Dalton Trans. -2013. -**42**. -P. 14685.
 15. *Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И.* // Журн. координац. химии. -2011. -**31**, № 2. -P. 151—154.
 16. *Bon V.V.* // Acta Cryst. -2010. -**C66**. -P. m300—m302.
 17. *Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.O. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -2012. -**382**. -P. 127—138.
 18. *Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O. et al.* // Polyhedron. -2013. -**51**. -P. 211—221.
 19. *Orysyk S.I., Repich G.G., Bon V.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. -2014. -**423**. -P. 496—503.
 20. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. -1964. -**68**, № 3. -P. 441—451.
 21. *Gudasi K.B., Patil S.A., Bakale R.P., Nethaji M.* // J. Mol. Struct. -2014. -**1065–1066**. -P. 179—185.
 22. *Нефедов В.И.* // Координац. химия. -1975. -**1**, № 3. -С. 291—318.
 23. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
 24. *Bruker. SAINT.* Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2002.
 25. *Sheldrick G.M.* SADABS. -University of Gottingen, Germany, 2003.
 26. *Bruker. SHELXTL.* Bruker AXS Inc. -Madison, Wisconsin, USA, 2001.
 27. *Spek A.L.* PLATON. -University of Utrecht, The Netherlands, 2002.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка
НАН України, Київ

Надійшла 12.01.2015