

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II)  
С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОИЛУКСУСНЫХ АЛЬДЕГИДОВ****М.А. Турсунов, Б.Б. Умаров, К.Г. Авезов**

Бухарский государственный университет, Бухара, Республика Узбекистан  
E-mail: tursunov@mail.ru

Статья поступила  
28.08.2020

С доработки  
17.09.2020

Принята к публикации  
08.10.2020

Синтезированы и исследованы комплексные соединения Ni(II) состава  $[\text{Ni}(\text{L}^n)\text{A}]$  ( $n = 1-4$ ,  $\text{A} = \text{NH}_3, \text{Py}$ ) на основе продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с гидразидами ароматических кислот ( $\text{H}_2\text{L}^1-\text{H}_2\text{L}^4$ ). Кристаллографические данные для комплекса  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$ : триклинная сингония, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.3151(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.5675(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.9266(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.030(7)^\circ$ ,  $\beta = 92.227(6)^\circ$ ,  $\gamma = 115.341(10)^\circ$ ,  $V = 955.33(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.045$  и  $wR_2 = 0.106$ ; для комплекса  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ : моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a = 10.3837(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.2507(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.630(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.658(11)^\circ$ ,  $V = 1662.5(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 3$ ,  $R_1 = 0.0485$  и  $wR_2 = 0.1305$ .

DOI: 10.26902/JSC\_id69881

**Ключевые слова:** бензоилуксусный альдегид, гидразид бензойной кислоты, пяти- и шестичленная псевдоароматическая система металлоциклов, рентгеноструктурный анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Последние годы исследования в области координационной химии отличаются устойчивой тенденцией к поиску новых молекулярных материалов. Производные ароилгидразонов бензоилуксусных альдегидов представляют большой интерес как источник потенциально прототропных кольчато-цепных равновесных форм [1–6]. Это обусловило выбор ароилгидразонов в качестве нуклеофилов в рассматриваемой работе. Нами синтезированы комплексные соединения  $[\text{Ni}(\text{L}^n)\text{A}]$  ( $n = 1-4$ ,  $\text{A} = \text{NH}_3, \text{Py}$ ) взаимодействием ацетата никеля(II) на основе  $\text{H}_2\text{L}^1-\text{H}_2\text{L}^4$  (ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида) [7–11]. Полученные соединения красного цвета диамагнитны, растворимы в хлороформе, бензоле и других органических растворителях, но не в воде. Данные ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии указывают на плоскоквадратное строение комплексов, что подтверждено методом РСА для двух комплексных соединений:  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  и  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовали лиганды  $\text{H}_2\text{L}^1-\text{H}_2\text{L}^4$ , синтезированные согласно [10–15], ацетат никеля(II), аммиак (все ХЧ), пиридин (ЧДА), а также растворители EtOH, диэтиловый эфир (ХЧ, перегнанные).

**Синтез комплекса  $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ .** К раствору бензоилгидразона бензоилуксусного альдегида ( $\text{H}_2\text{L}^1$ , 1.33 г, 0.005 моль) в 30 мл этанола добавляли постепенно горячий раствор ацетата никеля(II) (1.25 г, 0.005 моль) в 15 мл концентрированного аммиака и перемешивали в течение

Т а б л и ц а 1

Выходы, температура плавления и результаты элементного анализа комплексных соединений Ni(II)

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	$T_{пл}$ , °C	Найдено/рассчитано, %			
				Ni	C	H	N
$NiL^1 \cdot NH_3$	$NiC_{16}H_{15}N_3O_2$	86	257—259	17.18/17.26	56.49/56.52	4.23/4.45	12.75/12.36
$NiL^1 \cdot Py$	$NiC_{21}H_{17}N_3O_2$	82	311—313	14.55/14.60	62.57/62.73	4.22/4.26	10.63/10.45
$NiL^2 \cdot NH_3$	$NiC_{17}H_{17}N_3O_2$	77	265—267	16.50/16.58	56.55/57.67	4.76/4.84	11.95/11.87
$NiL^2 \cdot Py$	$NiC_{22}H_{19}N_3O_2$	69	319—321	14.07/14.11	63.46/63.50	4.53/4.60	10.27/10.10
$NiL^3 \cdot NH_3$	$NiC_{17}H_{17}N_3O_3$	72	277—279	15.79/15.86	55.11/55.18	4.56/4.63	11.44/11.36
$NiL^4 \cdot NH_3$	$NiC_{17}H_{17}N_3O_4$	82	272—274	15.11/15.20	52.76/52.89	4.32/4.44	11.02/10.89

30 мин при 55—60 °C. Через 15 мин выпадали поликристаллы красного цвета. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этиловым спиртом и высушивали в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ . Выход  $NiL^1 \cdot NH_3$ : 1.23 (86 %).

Аналогично синтезированы другие аммиачные комплексы Ni(II) с соответствующими лигандами  $H_2L^2—H_2L^4$ .

При растворении комплекса  $NiL^1 \cdot NH_3$  в минимальном количестве пиридина с последующим высаливанием диэтиловым эфиром получен комплекс  $NiL^1 \cdot Py$  [10, 11, 15, 16]. Выпавший осадок ярко-красного цвета отфильтровывали, промывали спиртом, эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ . Выход комплекса  $NiL^1 \cdot Py$ : 0.66 г (82 %).

По той же методике синтезирован и комплекс  $NiL^2 \cdot Py$ .

Анализ комплексных соединений на содержание металлов проводили согласно [17, 18] атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре PerkinElmer 3030 В (США), азот определяли по методу Дюма, углерод и водород — сжиганием в токе кислорода и на элементном анализаторе Karlo-Erba-1106 [18], расчет данных анализа осуществляли на ЭВМ НЕС-960.

Результаты элементного анализа и выходы полученных комплексных соединений Ni(II) приведены в табл. 1. ИК спектры записывали на спектрометре Specord 75 IR в интервале 400—4000  $cm^{-1}$ , используя прессованные таблетки KBr [19, 20]. Спектры  $^1H$  ЯМР на ядрах  $^1H$  5—10 процентных растворов комплексных соединений в  $DMSO-d^6$  получены на спектрометре Bruker DPX-300 с рабочей частотой 300 МГц [20]. Калибровка сигналов производилась относительно стандарта тетраметилсилана  $\delta = 0.00$  м.д. Перекристаллизацией из раствора  $NiL^2 \cdot NH_3$  в небольшом объеме пиридина и  $NiL^4 \cdot NH_3$  из смеси этанола—хлороформа (1:1) получены соответствующие моноклинные кристаллы  $NiC_{22}H_{19}N_3O_2$  и  $NiC_{17}H_{17}N_3O_4$ , пригодные для PCA [8—11].

Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Xcalibur, Oxford Diffraction ( $T = 293$  К,  $\lambda = 1.5418$  Å,  $CuK_{\alpha}$  излучение, графитовый монохроматор  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ ) (табл. 2). Структуры комплексов расшифрованы прямым методом по программе SHELXS-97 [21—23] и уточнены МНК в анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [23]. Атомы водорода локализованы из карт электронной плотности разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении [21—23]. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений для  $NiL^2 \cdot Py$  и  $NiL^4 \cdot NH_3$  депонированы в КБСД (CCDC 1508698 и 1508707 соответственно). Эти данные можно получить через <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> или в Кембриджском центре кристаллографических данных, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Великобритания; факс: (+44) 1223-336-033; или по электронной почте: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

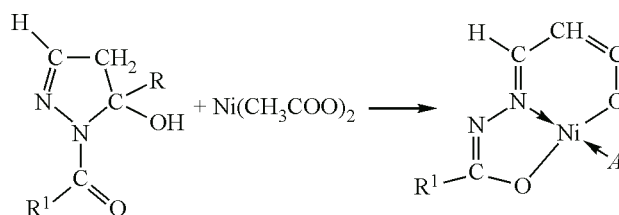
Для установления способности ацилгидразонов класса  $\beta$ -кетоальдегидов к определенным таутомерным превращениям и комплексообразующим свойствам нами изучены строения синте-

Основные кристаллографические данные структур  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  и  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ 

Параметр	$\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$	$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$
$M$	416.11	386.05
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}$	9.3151(9), 10.5675(11), 11.9266(7)	10.3837(9), 8.2502(6), 19.630(2)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	112.030(7), 92.227(6), 115.341(10)	90, 98.658(11), 90
$V, \text{Å}^3$	955.33(17)	1662.5(3)
$Z$	2	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.446	1.447
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.649	1.93
Размеры кристалла, мм	0.5×0.4×0.3	0.2×0.3×0.7
$\theta$ область, град.	4.1—75.9	4.6—76.3
Область $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 8$	$-9 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 10, -24 \leq l \leq 24$
Число рефлексов измеренных / незасимых ( $R_{\text{int}}$ )	6440 / 3836 (0.036)	6471 / 3359 (0.040)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2607	2037
GOOF ( $F^2$ )	0.975	0.98
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.045, 0.106	0.049, 0.131
$R_1, wR_2$ (все отражения)	0.0445, 0.1055	0.0485, 0.1305
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/Å}^3$	0.33 / 0.24	0.22 / 0.30

зированных продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с гидразидами ароматических кислот. В настоящей публикации исследуется состав, строение комплексных соединений никеля(II) на основе продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с гидразидами замещенных бензойных кислот.

Взаимодействием водно-аммиачного раствора ацетата никеля(II) со спиртовыми растворами эквимольного количества соответствующих лигандов  $\text{H}_2\text{L}$  синтезированы комплексы состава  $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$  [10, 24, 25]. Методами элементного анализа, ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, РСА установлены состав и строение полученных комплексов с плоскоквадратной координацией атома никеля(II) (схема 1):



$R=R^1=\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $A=\text{NH}_3, (\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3), A=\text{Py} (\text{NiL}^1 \cdot \text{Py})$ .  $R=\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R^1=n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $A=\text{NH}_3, (\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3), A=\text{Py} (\text{NiL}^2 \cdot \text{Py})$ ;  $R^1=m\text{-OHC}_6\text{H}_4$ ,  $A=\text{NH}_3, (\text{NiL}_3 \cdot \text{NH}_3)$ .  
 $R=n\text{-CH}_3\text{OHC}_6\text{H}_4$ ,  $R^1=o\text{-OHC}_6\text{H}_4$ ,  $A=\text{NH}_3, (\text{NiL}_4 \cdot \text{NH}_3)$ .

Схема 1. Состав и строение комплексов с плоскоквадратной координацией атома никеля(II)

Отметим, что аммиачные комплексы хорошо растворяются в органических растворителях, но не в воде. Комплекс  $\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$  [9, 10, 14, 26] получен при растворении аммиачного комплекса  $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$  в минимальном количестве пиридина с последующим высаливанием диэтиловым

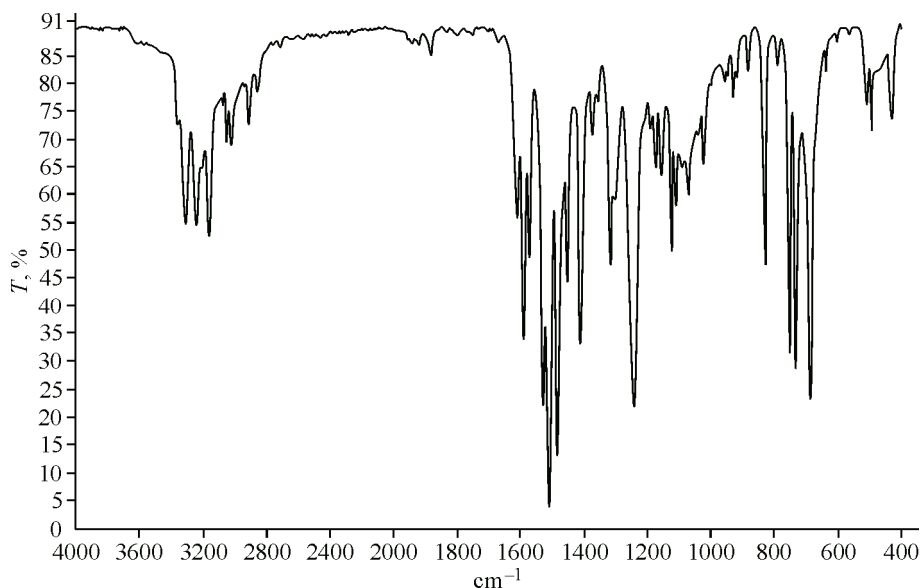


Рис. 1. ИК спектр комплексного соединения  $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$

эфиром. В ИК спектрах данных комплексов наблюдаются полосы поглощения в области  $3375\text{—}3380\text{ см}^{-1}$ ,  $3320\text{—}3330\text{ см}^{-1}$ ,  $3240\text{—}3250\text{ см}^{-1}$  и  $3150\text{ см}^{-1}$ , которые следует отнести к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы аммиака (рис. 1, табл. 3) [24, 27].

В ИК спектрах комплексов отсутствует интенсивная полоса поглощения выше  $1640\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям свободной карбонильной группы. В спектре комплексов  $\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$  и  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$ , как и следовало ожидать, отсутствуют полосы поглощения в области  $3375\text{—}3150\text{ см}^{-1}$  и появляется полоса около  $1600\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  пиридина.

Частота валентных колебаний связи  $\text{C—O}$  понижается на  $15\text{—}25\text{ см}^{-1}$ , в то же время значение частоты связи  $\text{C}=\text{N}$  повышается на  $5\text{—}10\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации тридентатных лигандов через атомы кислорода [28, 29].

В спектрах всех комплексных соединений отмечается ряд полос поглощения средней и сильной интенсивности в областях  $1580\text{—}1585\text{ см}^{-1}$ ,  $1530\text{—}1540\text{ см}^{-1}$ ,  $1470\text{—}1480\text{ см}^{-1}$ ,  $1420\text{—}1430\text{ см}^{-1}$ ,  $1395\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ , обусловленных валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленного псевдоароматических металлоциклов.

Выделенные комплексные соединения никеля(II) оказались диамагнитными в растворах с различными растворителями. Результаты изучения  $^1\text{H}$  ЯМР спектров позволяют сделать вывод

Т а б л и ц а 3

Основные колебательные частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах комплексных соединений металлов на основе производных  $\beta$ -кетальдегидов

Соединение	$\text{NH}_3$	Py	$\text{C—H}$	$\text{C}=\text{N}$	$\text{C—N}$	$\text{N}=\text{C—O}$	$\text{N—N}$	$\text{Ni—O}$
$\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$	3347	—	2950	1568	1276	1486	1075	470
$\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$	—	1600	2945	1615	1275	1487	1074	473
$\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$	3355	—	2940	1560	1268	1482	1073	472
$\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$	—	1635	2930	1600	1274	1484	1070	474
$\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$	3360	—	2935	1570	1278	1486	1075	475
$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$	3350	—	2940	1564	1274	1482	1069	476

Параметры спектров  $^1\text{H}$  ЯМР комплексов никеля(II) с производными ароилуксусного альдегида в растворе  $\text{DMCO}-d_6$  ( $\delta$ , м.д.)

Соединение	Сигналы протонов R	H—C=N	—CH=	Сигналы протонов R <sup>1</sup>	Сигналы протонов A
$\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$	7.26м; 7.62м; 7.83м	5.95	5.86	7.29м; 7.66м; 7.83м	Не наблюдаются из-за обмена координированного аммиака молекулами растворителя
$\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$	7.30м; 7.66м; 7.83м	6.04	5.98	7.34м; 7.66м; 7.89м	7.74м; 8.08м; 8.95м
$\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$	7.23м; 7.69м	6.35	5.34	7.23м; 7.93м	1.77
$\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$	7.34м; 7.66м	6.04	5.98	7.34м; 7.95м	7.74м; 8.08м; 8.95м
$\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$	7.26м; 7.62м; 7.83м	6.24	5.42	7.36м; 7.72м; 7.96м	1.76
$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ (перекрываются, приведены центры сигналов)	7.30м; 7.64м	6.34	5.28	7.25м; 7.48м	1.86

о плоскоквдратном строении полученных комплексных соединений. Параметры спектров  $^1\text{H}$  ЯМР растворов комплексов никеля(II) в дейтерированном  $\text{DMCO}-d_6$  приведены в табл. 4. В сопоставлении с известными по публикациям данными сигналы протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах соединений  $\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$  и  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$  (рис. 2, табл. 4) проявляются несколько иначе. Сигналы с центрами при  $\delta$  7.26 м.д., 7.62 м.д. и 7.83 м.д. соответствуют атомам водорода фенильного кольца гидразидного остатка комплексного соединения  $\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$ .

Для однозначного подтверждения сделанных выводов о плоскоквдратном строении комплексов по результатам ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии перекристаллизацией из смеси метанола и хлороформа выращены монокристаллы:  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  на основе *n*-метилбензоилгидразона бензоилуксусного альдегида и пиридина, а также монокристаллы  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$  на основе *o*-гидроксибензоилгидразона *n*-метоксibenзоилуксусного альдегида и аммиака.

На рис. 3 и 4 приведено строение молекул комплексов  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  и  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ . В обеих молекулах дважды депротонированные остатки лигандов выполняют одинаковую тридентатно-хелатную функцию — с каждым атомом никеля связаны феноксидный атом кислорода, азометиновый атом азота и атом кислорода  $\alpha$ -оксиазинной таутомерной формы лиганда, возникающей в результате переноса протона от атома азота к амидному атому кислорода. Четвертое координационное место атомов никеля в структуре  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  (рис. 3) занято молекулой пиридина, а в молекуле  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$  — аммиаком (рис. 4). Сопоставление идентичных межатомных расстояний в этих комплексах показывало, что они близки между собой (рис. 3 и 4, табл. 5).

Длины связей Ni—O и Ni—N в комплексе  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  (рис. 3, табл. 5) близки к найденным в координационном полиэдре в изоструктурных комплексах никеля(II) с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [ 8, 11 ], с бензоилгидразоном метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [ 10, 14, 30 ] и с бензоилгидразоном трифторацетилацетона [ 7, 31, 32 ].

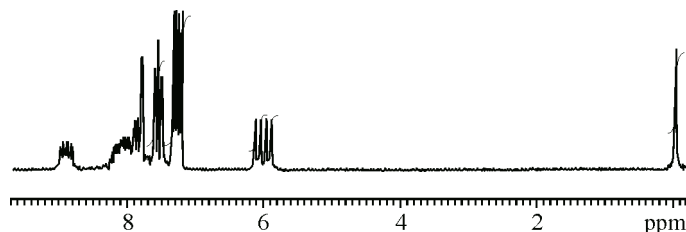
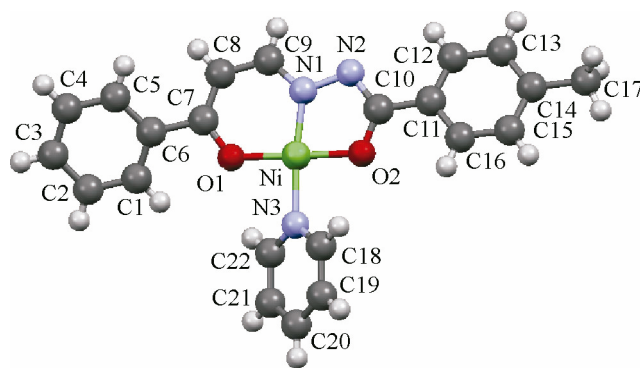
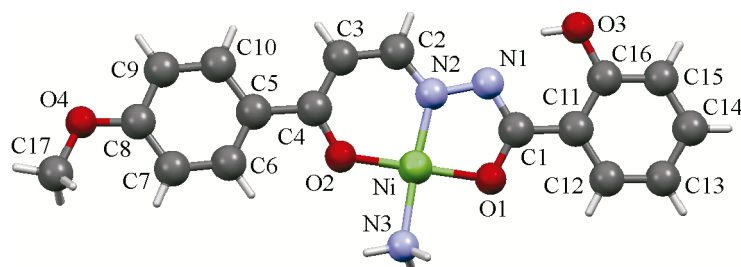


Рис. 2. Спектры ПМР комплексов никеля(II) в  $\text{DMCO}-d_6$ :  $\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$

Рис. 3. Молекула комплекса никеля(II)  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$ Рис. 4. Молекула комплекса  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ 

Т а б л и ц а 5

Основные длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град.) в  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  и  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ 

Связь	$d$	Угол	$\omega$
$\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$			
Ni1—O1	1.826(2)	O1—Ni1—O2	179.52(10)
Ni1—O2	1.835(2)	O1—Ni1—N1	95.76(12)
Ni1—N1	1.823(3)	O1—Ni1—N3	89.27(11)
Ni1—N3	1.926(3)	O2—Ni1—N1	83.76(13)
		O2—Ni1—N3	91.21(12)
		N1—Ni1—N3	174.55(14)
$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$			
O1—Ni	1.853(3)	O2—Ni—O1	177.17(12)
O2—Ni	1.821(3)	O1—Ni—N3	92.57(16)
N2—Ni	1.818(3)	O2—Ni—N3	87.90(16)
N3—Ni	1.934(3)	N2—Ni—O1	84.11(14)
		N2—Ni—O2	95.56(14)
		N2—Ni—N3	175.56(18)

Центральный атом никеля в  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  незначительно отклоняется от «средней» плоскости координированных атомов O1, O2, N1, N3 (рис. 3). Большая разница между валентными углами O1NiN1 ( $95.76(12)^\circ$ ) и N1NiO2 ( $83.76(13)^\circ$ ) объясняется, на наш взгляд, наличием и размерами сопряженных пяти- и шестичленного металлоциклов вокруг иона-комплексообразователя, что хорошо согласуется с данными в работах [7, 28]. Атомы координированного полиэдра NiO1O2N1N3 лежат в одной плоскости с точностью  $\pm 0.2 \text{ \AA}$ . Компланарные пяти- ( $\text{NiO1N1N2C4}$ )

Отклонение атомов от средних плоскостей в структуре  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$ 

Атом и его отклонение, Å									
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7*	O1*	C8*	C9*
-0.0076	0.0048	0.0026	-0.0070	0.0041	0.0032	0.0092	-0.5083	0.5332	0.5633
C11	C12	C13	C14	C15	C16	C10*	C17*	N2*	O2*
0.0037	-0.0018	-0.0034	0.0067	-0.0049	-0.0003	0.0461	0.0322	-0.1201	0.2799
N3	C18	C19	C20	C21	C22				
0.0032	0.0042	-0.0077	0.0040	0.0032	-0.0070				
Ni1	O1	O2	N1	N3					
-0.0134	-0.0137	-0.0155	0.0220	0.0206					

Пр и м е ч а н и е: \* отмечены атомы, не включенные в расчет данной плоскости.

Длины связей и значения валентных углов водородных связей в молекуле  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$ 

$D-H \cdots A$	$D-H$ , Å	$H \cdots A$ , Å	$D \cdots A$ , Å	$D-H \cdots A$ , град.
$C18-H18 \cdots N2^{\#1}$	0.93	2.59	3.437(4)	151.5
$C18-H18 \cdots O2$	0.93	2.60	2.937(4)	102.2
$C22-H22 \cdots O1$	0.93	2.48	2.861(3)	104.3

Код симметрии:  $\#1 -x+1, -y, -z+1$ .

и шестичленный ( $\text{NiO}_2\text{N}_1\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ ) металлоциклы сопряжены между собой и «плоские» в пределах 0.003—0.022 Å (табл. 6).

В молекуле  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  один из атомов водорода координированной молекулы пиридина участвует в образовании водородных связей: внутримолекулярной (ВМВС)  $C18-H18 \cdots O2$  2.937(4) Å и межмолекулярной (ММВС)  $C18-H18 \cdots N2$  3.437(4) Å, которая приводит к образованию centrosymmetric димера (табл. 7) [10, 11, 31]. Молекулы расположены по центрированному мотиву таким образом, что пяти- и шестичленные металлоциклы образуют друг с другом псевдостопки (рис. 5). В молекуле имеется еще одна ВМВС  $C18-H18 \cdots O1$  2.861(3) Å,

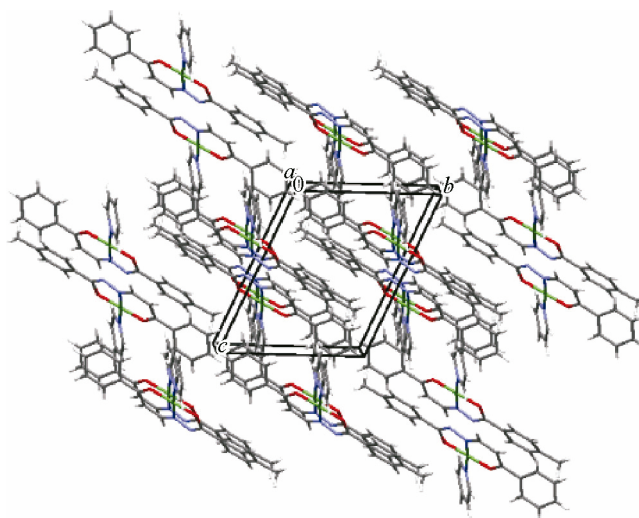


Рис. 5. Проекция упаковки молекул  $\text{NiL}^2 \cdot \text{Py}$  на плоскость  $ab$

Отклонение атомов от средних плоскостей в структуре  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$ 

Атом и его отклонение, Å									
Ni1	O1	O2	N2	N3					
-0.0008	-0.0467	-0.0446	0.0477	0.0444					
Ni1	O1	C1	N1	N2	C11*	C2*	O2*	N3*	
0.0175	-0.0188	0.0109	0.0086	-0.0182	-0.0015	-0.0212	-0.0363	-0.1532	
Ni1	O2	N2	C2	C3	C4	N3*	O1*	N1*	C5*
0.0136	-0.0098	-0.0139	0.0047	0.0053	0.0001	0.1386	-0.0536	-0.0062	0.0063
C5	C6	C7	C8	C9	C10	C4*	O4*		
-0.0101	0.0048	0.0062	-0.0117	0.0062	0.0047	-0.0233	-0.0829		
C11	C12	C13	C14	C15	C16	C1*	O3*		
-0.0134	0.0050	0.0043	-0.0051	-0.0034	0.0129	-0.0129	0.0223		

Пр и м е ч а н и е: \* отмечены атомы, не включенные в расчет данной плоскости.

величина валентного угла которой равна  $104.3^\circ$ . Длины связей для этого фрагмента C22—N22 и N22...O1 равны  $0.93 \text{ \AA}$  и  $2.48 \text{ \AA}$  соответственно.

Выводы о плоском строении комплекса  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$  с тридентатной координацией дианионного остатка лиганда, полученные по результатам анализа спектров, подтверждены нами методом PCA (рис. 4, табл. 5).

В комплексе  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$  длины связей Ni—O и Ni—N (табл. 5) близки к аналогичным значениям длин связей в подобных соединениях никеля(II) с координационной сферой  $[\text{N}_2\text{O}_2]$ , что хорошо согласуется с опубликованными данными [10, 11], но значительно короче, чем Ni—N1  $1.852(6) \text{ \AA}$  [9] и  $1.90\text{—}1.99 \text{ \AA}$  [29] по сравнению с аналогичными образцами, а значение длины связи Ni—N3 ( $1.934(3) \text{ \AA}$ ) (табл. 5) хорошо согласуется с данными из [22, 28].

Атомы координационного полиэдра NiO1O2N1N3 лежат в одной плоскости с точностью  $\pm 0.045 \text{ \AA}$  (табл. 8). Четвертое место в плоском квадрате координационного узла *транс*- $\text{N}_2\text{O}_2$  занимает атом азота молекулы аммиака. Центральный атом никеля в  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$  имеет незначительное отклонение ( $0.008 \text{ \AA}$ ) от средней плоскости координированных атомов O1, O2, N2, N3, но это разница в большей степени ощущается в случае с примерами пяти- ( $0.0175 \text{ \AA}$ ) и шестичленных ( $0.0136 \text{ \AA}$ ) металлоциклов.

Практически плоские пяти- и шестичленные сопряженные металлоциклы строго не компланарны. Такое искажение компланарности двух металлоциклов, на наш взгляд, объясняется присутствием двух объемных групп *n*- $\text{CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—}$  в  $\beta$ -дикетонном фрагменте и *o*-HO—

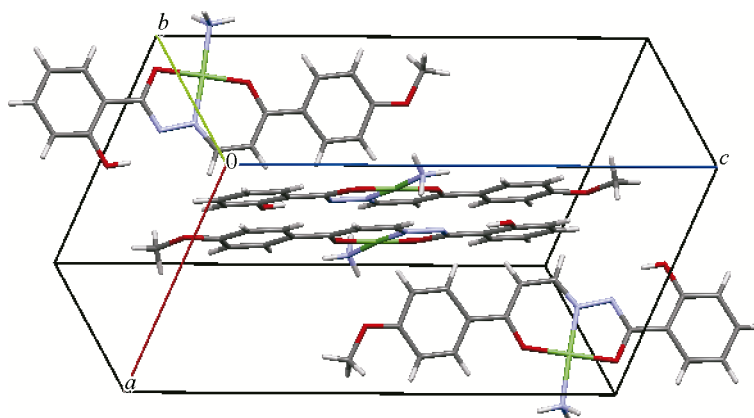


Рис. 6. Упаковка молекул  $\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$  в структуре



$C_6H_4$ — в бензгидразидной части остатка молекулы лиганда  $H_2L^4$ . Упаковка молекул в структуре комплекса  $NiL^4 \cdot NH_3$  показана на рис. 6.

Большая разница между валентными углами O1NiN2 (84.11(14)°) и N3NiO1 (92.57(16)°) также следует из разницы и размеров сопряженных пяти- и шестичленных металлоциклов вокруг иона-комплексобразователя. Валентные углы с участием атома O2 занимают интервал 87.90—95.56°, а углы O1NiO2 и N2NiN3 равны 177.17(12)° и 175.17(12)° соответственно [10, 11, 27, 30].

## ВЫВОДЫ

Методом спектроскопии  $^1H$  ЯМР выявлено значительное влияние природы заместителей в бензольном кольце на электронное строение комплексов. Значительный эффект наблюдается не только в области фенильных фрагментов, но и распространяется на достаточно удаленный от заместителя координационный узел соединения.

Методом РСА однозначно доказано молекулярное строение полученных комплексных соединений  $NiL^2 \cdot Ru$  и  $NiL^4 \cdot NH_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.C. Joshi, R. Bohra, B.S. Joshi. *Inorg. Chem.*, **1992**, 4, 598–603.
2. V.V. Pakal'nis, I.V. Zerova, S.I. Yakimovich, A.Yu. Ershov, I.V. Lagoda. *Russ. J. Org. Chem.*, **2009**, 45(2), 285–291.
3. V.V. Alekseev, A.V. Zerov, V.A. Pakalnis, S.I. Yakimovich. Abstracts: Tretia vserossiyskaya nauchnaya konferentsiya (s mezhdunarodnym uchastiyem): «Uspekhi sinteza i kompleksoobrazovaniya» (Third All-Russia Scientific Conference with International Participation «Advances in Synthesis and Complexing»). Moscow, Russia, April 21—25, **2014**. Moscow: RUDN, **2014**, 102. (In Russ.)
4. V.V. Alekseyev. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2013**, 49(3), 408–416.
5. E.A. Shokova, J.K. Kim, V.V. Kovalev. *Russ. J. Org. Chem.*, **2015**, 51(6), 755–830.
6. V.V. Alekseev, S.I. Yakimovich, N.S. Guliy, A.V. Zerov, A.Yu. Ershov. Abstracts: Tretia vserossiyskaya nauchnaya konferentsiya (s mezhdunarodnym uchastiyem): «Uspekhi sinteza i kompleksoobrazovaniya» (Third All-Russia Scientific Conference with International Participation «Advances in Synthesis and Complexing»). Moscow, Russia, April 21—25, **2014**. Moscow: RUDN, **2014**, 188. (In Russ.)
7. K.G. Avezov, B.B. Umarov, S.A. Talipov, R.J. Kunafiev, B.Y. Ibragimov. *IUCrData*, **2016**, 3, 1–3.
8. M.A. Tursunov, K.G. Avezov, B.B. Umarov, N.A. Parpiev. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2017**, 43(4), 93–96.
9. M.A. Tursunov, B.B. Umarov, M. Ya., Ergashov, K.G. Avezov. *J. Struct. Chem.*, **2020**, 61(1), 73–85.
10. M.A. Tursunov. Complexes of Some 3d Metals Based on Derivatives of Ketoaldehydes and Ketoesters, Their Structure and Properties: Ph.D. (Chem.) Dissertation. Bukhara: BukhsU, **2019**.
11. B.B. Umarov, M.A. Tursunov, V.V. Minin. Complexes with Derivatives of Ketoaldehydes and Ketoesters. Tashkent: Nishon-noshir, **2016**.
12. C.I. Someya, S. Inoue, E. Irran, S. Enthaler. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, 44, 114–118.
13. C.I. Someya, M. Weidauer, S. Enthaler. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, 434, 37–40.
14. N.A. Parpiev, B.B. Umarov, K.G. Avezov. Pervatives of Perfluoroalkyl  $\beta$ -Diketones and Their Complex. Tashkent: AOO Dizayn-Press, **2013**.
15. O.V. Konnik, V.F. Shul'gin, E.A. Zamnius, A.N. Gusev, V.V. Minin. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 60(5), 595–601.
16. A. Mukhopadhyay, G. Padmaja, Satyanarayan Pal, Samudranil Pal. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 6(4), 381–386.
17. L.F. Tietze, T. Eicher. Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium. Wiley-VCH, **1991**.
18. L.N. Bazhenova. Kolichestvennyy elementnyy analiz organicheskikh soyedineniy (Quantitative Elemental Analysis of Organic Compounds). Yekaterinburg, **2008**. (In Russ.)
19. B.N. Tarasevich, IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy: spravochnyye materialy (IR Spectra of Principal Classes of Organic Compounds. Reference Materials). Moscow: MGU, **2012**. (In Russ.)
20. A.A. Kazitsyna, N.B. Kupletskaya. Primeneniye UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii (Application of UV, IR and NMR Spectroscopy in Organic Chemistry). Moscow: Kniga po Trebovaniyu, **2013**. (In Russ.)

21. CrysAlisPro, Version 1.171.33.40. Oxford Diffraction, **2007**.
22. G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, *64*, 112–122.
23. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339–341.
24. Kh.S. Gaybullayev, B.B. Umarov, N.A. Parpiyev, S.I. Yakimovich, I.V. Zerova. *Uzb. Khim. J.*, **1994**, (3), 12–16.
25. A. Mukhopadhyay, S. Pal. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *2006*(23), 4879–4887.
26. C.I. Someya, S. Inoue, S. Krackl, E. Irran, S. Enthaler. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *2012*(8), 1269–1277.
27. B.B. Umarov. Complex Compounds of Some Transition Metals with bis-5-Hydroxypyrazolines. Ph.D. (Chem.) Dissertation. Tashkent: IU AN RUz., **1996**.
28. M.T. Toshev, V.G. Yusupov, Kh.B. Dustov, N.A. Parpiev. Crystal Chemistry of Metal Complexes with Hydrazides and Hydrazones. Tashkent: Fan, **1994**.
29. G.Sh. Karimova. Coordination Compounds of Some 3d Metals with Derivatives of Benzoxazoline and Quinazoline: Ph.D. Thesis. Tashkent: NUUZ, **2012**.
30. B.B. Umarov, M.T. Toshev, S.O. Saidov. *Koord. Khim.*, **1992**, *18*(9), 980–984. (In Russ.)
31. B.B. Umarov, K.G. Avezov, M.A. Tursunov, N.G. Sevinchov, N.A. Parpiev, G.G. Aleksandrov. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2014**, *40*(7), 473–476.
32. K.G. Avezov, S.I. Yakimovich, B.B. Umarov, V.V. Pakal'nis, G.G. Aleksandrov, T.N. Niyazkhanov, N.G. Sevinchov, N.A. Parpiev. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2011**, *37*(4), 275–280.