

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736:546.733

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)© 2012 г. Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкина, Т. Л. Кокшарова\*, В. С. Сергиенко,  
С. В. Курандо\*, И. С. Гриценко\*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва  
E-mail: sadgg@igic.ras.ru

\*Одесский национальный университет, Украина

Поступила в редакцию 11.05.2011 г.

Выполнены синтез, ИК-спектроскопическое исследование и РСА кристаллов тиосемикарбазидных комплексов никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$  (**I**) (*TSC* – тиосемикарбазид, *HSal* – анион салициловой кислоты) и меди(II)  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$  (**Ia**), а также комплексов  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**II**) и  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**III**). Моноклинные кристаллы **I** и **Ia** изоструктурны, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ; **II** – моноклинные, пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ; **III** – ромбические, пр. гр.  $Pbca$ ,  $Z = 8$ . В **I** и **Ia** плоский центросимметричный катион  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]^{2+}$  находится между двумя плоскими салицилатными анионами, образуя супермолекулы. Дополнительно между катионом и анионами существуют водородные связи (ВС). Другие ВС объединяют супермолекулы в плоские слои. В структуре **II** центросимметричные катионы  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]^{2+}$  в результате  $\pi$ –стекинг-взаимодействий образуют супрамолекулярные ансамбли специфического типа. Последние посредством ВС с молекулами воды и анионами  $(\text{SO}_4)^{2-}$  формируют кристалл. В катионе  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]^{2+}$  структуры **III** лиганды координированы бидентатно-хелатно с формированием пятичленных металлоциклов, но в отличие от плоских **I** и **II** в конформации конверта. Координационный октаэдр атома Ni в **III** (в отличие от других аналогичных комплексов) реализуется в форме меридионального изомера. Катионы совместно с анионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}_2^-$  образуют супермолекулы, из которых формируются плоские слои с квадратной ячейкой. Слои связаны друг с другом ВС, образованными кристаллизационными молекулами воды, находящимися между слоями.

## ВВЕДЕНИЕ

В продолжение систематических исследований координационных соединений металлов с гетероциклическими лигандами методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии изучена группа близких по составу бис- и трис(тиосемикарбазидных) комплексов никеля(II) и меди(II) с целью выявления характерных деталей их строения.

Методом РСА определена кристаллическая структура салицилатов бис(тиосемикарбазид)никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$  (**I**) и меди(II)  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$  (**Ia**), тригидрата сульфата бис(тиосемикарбазид)никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**II**) и моногидрата дихлорида трис(тиосемикарбазид)никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**III**) (*TSC* – тиосемикарбазид  $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$ ; *HSal* – анион салициловой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез I, (Ia) и III.** Навеску 0.91 г (0.01 моля) *TSC* растворяли в 100 мл воды при нагревании, охлаждали до комнатной температуры и подкисляли для подавления гидролиза разбавленной со-

ляной кислотой. К полученному раствору порциями при перемешивании добавляли сухой  $M(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : для **I** ( $M = \text{Ni}$ ) 1.01 г, для **Ia** ( $M = \text{Cu}$ ) 1.025 г. После полного растворения раствор отфильтровывали на фильтре Шотта; фильтрат оставляли для самопроизвольного упаривания. При удалении растворителя из фильтрата  $M = \text{Ni}$  выпадали кристаллы **I**, а затем в виде небольшой примеси кристаллы **III**. Салицилатный комплекс **I** выделяется раньше, поскольку в растворе салицилат-ион присутствует в избытке по сравнению с хлоридом, а при удалении воды кристаллизуется и хлоридный комплекс **III**. Из раствора  $M = \text{Cu}$  получили кристаллы **Ia**.

Соединение **II** выделили при попытке синтезировать комплекс с изоникотинатным анионом. Состав и строение **II** определили методом РСА.

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

**Электропроводность** диметилформамидного раствора **I** с концентрацией 0.01 мол./л измеряли на кондуктометре Эксперт-006.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры кристаллов **I**, **Ia**, **II** и **III**

Соединение	<b>I</b>	<b>Ia</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
Химическая формула	Ni( <i>TSC</i> ) <sub>2</sub> ( <i>HSal</i> ) <sub>2</sub>	Cu( <i>TSC</i> ) <sub>2</sub> ( <i>HSal</i> ) <sub>2</sub>	Ni( <i>TSC</i> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) · 2H <sub>2</sub> O	Ni( <i>TSC</i> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> , 4	Моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> , 4	Моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> , 2	Ромбическая, <i>Pbca</i> , 8
<i>a</i> , Å	7.611(2)	7.568(2)	6.316(1)	8.933(2)
<i>b</i> , Å	8.975(2)	9.203(1)	16.368(5)	16.763(3)
<i>c</i> , Å	15.804(3)	15.420(2)	6.978(1)	20.954(4)
β, град	103.45(2)	101.58(2)	99.23(2)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1049.9(4)	1052.2(3)	711.9(2)	3137.7(11)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.630	1.641	1.824	1.783
Излучение, λ, Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073	MoK <sub>α</sub> , 0.71073	CuK <sub>α</sub> , 1.54078	MoK <sub>α</sub> , 0.71073
μ, мм <sup>-1</sup>	1.170	1.284	6.469	1.983
Размер образца, мм	0.28 × 0.20 × 0.12	0.26 × 0.14 × 0.08	0.18 × 0.16 × 0.10	0.22 × 0.14 × 0.10
Дифрактометр	Enraf-Nonius, Cad-4			
Тип сканирования	θ/2θ			
θ <sub>max</sub> , град	28	28	68	30
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 1, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 22, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Число отражений: общее измеренных/не- зависимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ), <i>R</i> <sub>int</sub> / <i>c</i> <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	5163/2524, 0.076/1396	5039/2522, 0.191/1139	2572/1346, 0.059/1295	5831/4475, 0.105/1926
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>			
Число параметров	182	182	129	240
Весовая схема*, <i>a</i>	0.0331	0.0207	0.0327	0.0438
<i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.0600	0.0806	0.0540	0.0714
<i>R</i> <sub>1</sub> по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.0332	0.0501	0.0504	0.0324
<i>S</i>	1.068	1.122	1.095	1.070
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> , э/Å <sup>3</sup>	0.298/-0.327	0.517/-0.994	0.569/-0.821	0.576/-1.201
Программы	SHELXL97 [1]			

\*  $1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$ ,  $P = (F_o^2 + F_c^2)/3$ .

**Рентгеноструктурный анализ I, Ia, II и III** выполнен на дифрактометре Enraf-Nonius Cad-4 методом θ/2θ-сканирования.

Кристаллографические данные и детали рентгеновского эксперимента представлены в табл. 1.

Структура перечисленных соединений расшифрована методом тяжелого атома. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода локализованы из разностных синтезов Фурье и уточнены по модели “наездника”; *U<sub>H</sub>* фиксированы. Длины связей и валентные углы в структурах **I** и **Ia** приведены в табл. 2, **II** и **III** – в табл. 3, геометрические параметры водородных связей (**ВС**) в структурах **I–III** – в табл. 4.

Кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных: CCDC № 724407 (**Ia**), № 724408 (**III**), № 724409 (**I**) и № 727915 (**II**).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В плоских двухзарядных катионных комплексах изоструктурных кристаллов **I** и **Ia** атом металла находится в центре инверсии и координирован бидентатно-хелатно (**N**, **S**) двумя тиосемикарбазидными лигандами с образованием плоских пятичленных металлоциклов и близкой к квадратной конфигурацией атома металла (внутрихелатный угол 88.66° (**I**), 87.1° (**Ia**)) (рис. 1).

**Таблица 2.** Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структурах **I** и **Ia**

Связь	<b>I</b> ( <i>M</i> = Ni)	<b>Ia</b> ( <i>M</i> = Cu)
	<i>d</i> , Å	<i>d</i> , Å
Ni1–S1	2.183(1)	2.271(1)
Ni1–N3	1.905(2)	2.003(4)
N1–C1	1.318(4)	1.323(7)
S1–C1	1.708(3)	1.694(5)
N2–N3	1.423(3)	1.411(6)
N2–C1	1.325(3)	1.338(6)
O1–C2	1.356(4)	1.348(7)
O2–C8	1.265(3)	1.268(5)
O3–C8	1.269(3)	1.249(6)
C3–C8	1.489(4)	1.498(6)
Угол	$\omega$ , град	$\omega$ , град
S1Ni1N3	88.66(7)	87.1(1)
Ni1S1C1	96.35(9)	95.7(2)
Ni1N3N2	115.2(2)	113.2(3)
N3N2C1	117.9(2)	120.1(4)
S1C1N1	122.0(2)	121.7(4)
S1C1N2	120.5(2)	122.0(4)
N1C1N2	117.5(2)	116.3(4)
O1C2C3	121.1(2)	121.7(4)
O1C2C7	118.6(3)	119.1(5)
C2C3C8	121.4(2)	121.4(2)
C4C3C8	120.4(2)	121.2(4)
O2C8O3	122.9(2)	124.3(4)
O2C8C3	119.1(2)	116.9(4)
O3C8C3	118.0(2)	118.8(4)

Длины связей в структуре **I** (табл. 2) Ni–N(3) 1.905, Ni–S 2.183 Å достаточно близки к средним величинам Ni–N  $1.90 \pm 0.02$ , Ni–S  $2.16 \pm 0.02$  Å, найденным в других известных бис(тиосемикарбазидных) комплексах никеля, не содержащих в своем составе дополнительных лигандов [2–7]. При сравнении с другими соединениями подобного состава оказывается, что катионные комплексы (молекулы), имеющие квадратную координацию атома *M*, остаются практически неизменными. На них не влияют ни природа кислотного аниона (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [2], SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [3, 4], бифенилдикарбоксилат [5], терефталат [6], этилендиаминтетраацетохром (**III**) [7], салицилат [настоящая работа]), ни отсутствие аниона, например, в депротонированной молекуле бис(тиосемикар-

**Таблица 3.** Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структурах **II** и **III**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
<b>II</b>			
Ni1–S1	2.157(1)	Ni1–N3	1.913(3)
S1–C1	1.710(4)	N1–C1	1.312(5)
N2–N3	1.417(4)	N2–C1	1.311(5)
S2–O1	1.457(5)	S2–O2	1.456(3)
S2–O3	1.473(4)		
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
S1Ni1N3	89.03(9)	Ni1S1C1	97.3(1)
N3N2C1	119.0(3)	Ni1N3N2	114.8(2)
S1C1N1	120.2(3)	S1C1N2	119.7(3)
N1C1N2	120.1(3)	O1S2O2	108.8(2)
O1S2O3	108.7(2)	O2S2O3	109.6(2)
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
<b>III</b>			
Ni1–S1	2.411(1)	Ni1–S2	2.408(1)
Ni1–S3	2.440(1)	Ni1–N3	2.124(4)
Ni1–N6	2.108(3)	Ni1–N9	2.092(3)
S1–C1	1.702(4)	S2–C2	1.705(4)
S3–C3	1.697(4)	N1–C1	1.321(5)
N2–N3	1.413(5)	N2–C1	1.330(5)
N4–C2	1.319(5)	N5–N6	1.400(5)
N5–C2	1.323(5)	N7–C3	1.331(5)
N8–N9	1.414(5)	N8–C3	1.323(5)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
S1Ni1S2	92.55(3)	S1Ni1S3	168.59(4)
S1Ni1N3	80.1(1)	S1Ni1N6	98.2(1)
S1Ni1N9	91.7(1)	S2Ni1S3	96.08(3)
S2Ni1N3	168.1(1)	S2Ni1N6	82.2(1)
S2Ni1N9	90.8(1)	S3Ni1N3	92.5(1)
S3Ni1N6	90.4(1)	S3Ni1N9	80.8(1)
N3Ni1N6	89.5(1)	N3Ni1N9	98.7(1)
N6Ni1N9	168.1(1)	Ni1S1C1	96.1(1)
Ni1S2C2	95.5(1)	Ni1S3C3	92.6(1)
N3N2C1	120.8(3)	Ni1N3N2	112.4(3)
N6N5C2	123.0(4)	Ni1N6N5	112.6(3)
N9N8C3	119.9(3)	Ni1N9N8	110.8(2)
S1C1N1	121.6(3)	S1C1N2	120.5(3)
N1C1N2	117.9(4)	S2C2N4	121.4(3)
S2C2N5	121.1(3)	N4C2N5	117.5(4)
S3C3N7	120.7(3)	S3C3N8	122.5(3)
N7C3N8	116.8(4)		

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в структуре I, II, III

Связь A—H...B	Расстояние, Å			∠AHB, град	Позиция атома B
	A...B	A—H	H...B		
I					
1. O1—H1...O3	2.538(3)	0.81(3)	1.79(3)	151(4)	x, y, z
2. N1—H1N1...O2	2.828(3)	0.95(3)	1.89(3)	171(3)	x, 1 + y, z
3. N1—H2N1...O2	2.893(3)	0.84(5)	2.09(3)	158(3)	-x, 1 - y, 1 - z
4. N2—H1N2...O3	2.734(3)	0.96(3)	1.79(3)	172(5)	x, 1 + y, z
5. N3—H1N3...O1	2.883(3)	0.86(3)	2.08(3)	156(3)	1 - x, -y, 1 - z
6. N3—H2N3...O2	2.911(3)	0.87(3)	2.07(3)	164(3)	1 - x, 1 - y, 1 - z
7. N3—H2N3...S1	2.931(5)	0.86(3)			1 - x, 1 - y, 1 - z
II					
1. O1 <sub>w</sub> —H1 <sub>w</sub> ...O2	2.812(4)	0.92(7)	1.89(7)	175(6)	-x, -y, 1 - z
2. O1 <sub>w</sub> —H2 <sub>w</sub> ...O2 <sub>w</sub>	2.854(6)	0.88(7)	1.98(7)	170(6)	x, y, z
3. N1—H1N1...O1 <sub>w</sub>	2.912(5)	0.88(5)	2.06(5)	162(4)	1 - x, -y, 1 - z
4. N1—H2N1...O2	2.848(5)	0.70(6)	2.15(6)	176(5)	x, 0.5 - y, z
5. N2—H1N2...O3	2.790(4)	0.73(5)	2.06(5)	175(5)	x, y, z
6. N3—H1N3...O1 <sub>w</sub>	2.916(4)	0.95(5)	1.97(4)	176(4)	x, y, z + 1
7. N3—H2N3...O1	2.895(4)	0.75(5)	2.17(5)	163(5)	1 + x, y, z
III					
1. O1 <sub>w</sub> —H1 <sub>w</sub> ...C11	3.205(4)	0.87(6)	2.37(6)	163(5)	x, y, z
2. O <sub>w</sub> 1—H2 <sub>w</sub> ...C12	3.303(4)	0.79(4)	2.51(4)	176(4)	x, y, z
3. N1—H11...C12	3.382(4)	0.84(5)	2.54(5)	174(5)	0.5 + x, 0.5 - y, -z
4. N1—H12...S2	3.337(4)	0.93(5)	2.43(5)	166(4)	0.5 - x, -0.5 + y, z
5. N2—H2...C11	3.225(3)	0.84(5)	2.48(5)	147(4)	0.5 - x, -0.5 + y, z
6. N3—H31...C11	3.473(4)	0.87(5)	2.65(5)	158(4)	1.5 + x, 0.5 - y, -z
7. N3—H32...C12	3.306(4)	0.83(6)	2.47(6)	171(5)	1.5 + x, 0.5 - y, -z
8. N4—H41...C12	3.309(4)	0.84(4)	2.52(4)	155(4)	0.5 - x, -y, 0.5 + z
9. N4—H42...C11	3.414(4)	1.06(6)	2.41(6)	159(4)	-0.5 + x, y, 0.5 - z
10. N5—H5...S1	3.268(4)	0.80(4)	2.51(4)	158(4)	-0.5 + x, y, 0.5 - z
11. N6—H61...C12	3.411(4)	0.98(5)	2.45(5)	166(4)	1.5 + x, 0.5 - y, -z
12. N6—H62...C12	3.319(4)	0.85(4)	2.51(4)	159(3)	x, 0.5 - y, 0.5 + z
13. N7—H71...C11	3.300(4)	0.86(4)	2.59(4)	140(4)	1 + x, y, z
14. N7—H72...O1 <sub>w</sub>	2.957(5)	0.88(4)	2.26(4)	136(3)	-x, -y, -z
15. N8—H8...O1 <sub>w</sub>	2.833(5)	0.73(4)	2.13(4)	162(4)	x, y, z
16. N9—H91...C11	3.415(4)	0.94(5)	2.51(4)	159(4)	-0.5 + x, 0.5 - y, -z
17. N9—H92...C11	3.405(5)	0.92(4)	2.55(4)	157(4)	x, y, z

базидато)никеля Ni(*TSC*<sup>-</sup>)<sub>2</sub> (Ni—N 1.905, Ni—S 2.168 Å) [8, 9], ни наличие или отсутствие в составе соединений кристаллизационной воды.

Появление в бис-тиосемикарбазидных соединениях дополнительных лигандов приводит, как

правило, к замене квадратной координации на октаэдрическую (4 + 2), а появление аксиальной составляющей сопровождается ослаблением экваториальных связей. В *транс*-диаква-бис(тиосемикарбазидо-N,S)-никель(II) бис(гидромалеате) длины связей Ni—N 2.075, Ni—S 2.363, Ni—L<sub>акс</sub>

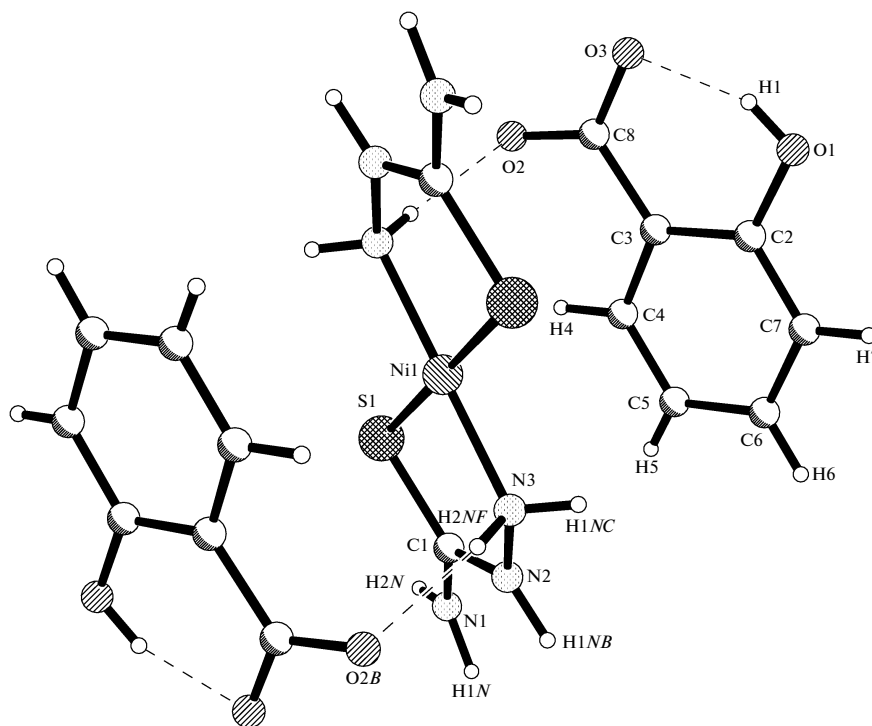


Рис. 1. Общий вид супермолекулы  $\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{HSal})_2$ .

2.166 Å [10], в диаква-бис(тиосемикарбазид-N,S)-никель(II) динитрате соответствующие величины 2.052, 2.407, 2.105 Å [11], а в диаква-*транс*-бис(тиосемикарбазид-N,S)-никель(II) фумарате 2.093, 2.403, 2.063 Å [6]. Аналогичная ситуация в молекуле бис(тиоцианато-N)-бис(тиосемикарбазид-N<sup>+</sup>, S)-никеля(II): Ni–N 2.071, Ni–S 2.428, Ni–N<sub>NCS</sub> 2.092 Å [12].

Отмеченные выше факторы существенно сказываются на строении кристаллов в целом. В первую очередь строение кристалла определяет геометрия аниона (плоская или объемная), кратность заряда аниона и его потенциальные возможности образовывать ВС, а также наличие в составе нейтральных компонентов, в частности молекул кристаллизационной воды. Все эти обстоятельства могут служить основой для образования супермолекулярных фрагментов (молекул или ионов), которые как самостоятельные единицы способны принять участие в организации супрамолекулярных ансамблей, определяющих архитектуру кристалла.

В анионах  $\text{HSal}^-$  кристаллов **I** (**Ia**) действует внутримолекулярная ВС (1 в табл. 4), в результате чего они приобретают конфигурацию двух сопряженных шестичленных колец — углеродного и гетероатомного Н-цикла.

Катионный комплекс, располагаясь между двумя плоскими анионами  $\text{HSal}^-$ , соединен с ни-

ми посредством ВС (N3...O2 2.91 Å), образуя с плоскостями анионов двугранный угол 23°. В результате катион-анионного и  $\pi$ -стекинг-взаимодействий, дополненных ВС 6, образуются нейтральные супермолекулярные группировки  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{HSal})_2]$  (рис. 2а). Ближайшие неводородные атомы анионов находятся в полярных областях координационного квадрата  $\text{NiN}_2\text{S}_2$  на расстояниях Ni...C4 3.35 и Ni...C3 3.64 Å сверху и снизу. Оба анионных шестичленных цикла выступают почти равноправно по отношению к центральному координационному квадрату и в супермолекуле оказываются по отношению друг к другу в заслоненном положении (рис. 2б). Супермолекулы, являясь основными строительными единицами кристалла **I**, выступают одновременно как доноры и как акцепторы в разветвленной системе водородных связей (ВС 2—ВС 5), образуя цепочки вдоль осей *a* и *b* и по диагоналям *ab*, *ac* (рис. 3а, 3б), которые объединяются в слои.

Наряду с этим в кристалле **I** наблюдается разделение структурных элементов с разным зарядом. Комплексные катионы выстраиваются в цепочки, вытянутые вдоль оси моноклинности и объединенные в плоские слои, параллельные (001). Анионы  $\text{HSal}^-$  сосредотачиваются в слоях, располагающихся посередине между слоями катионов. Таким образом, реализуется кристаллическая структура ионного типа.

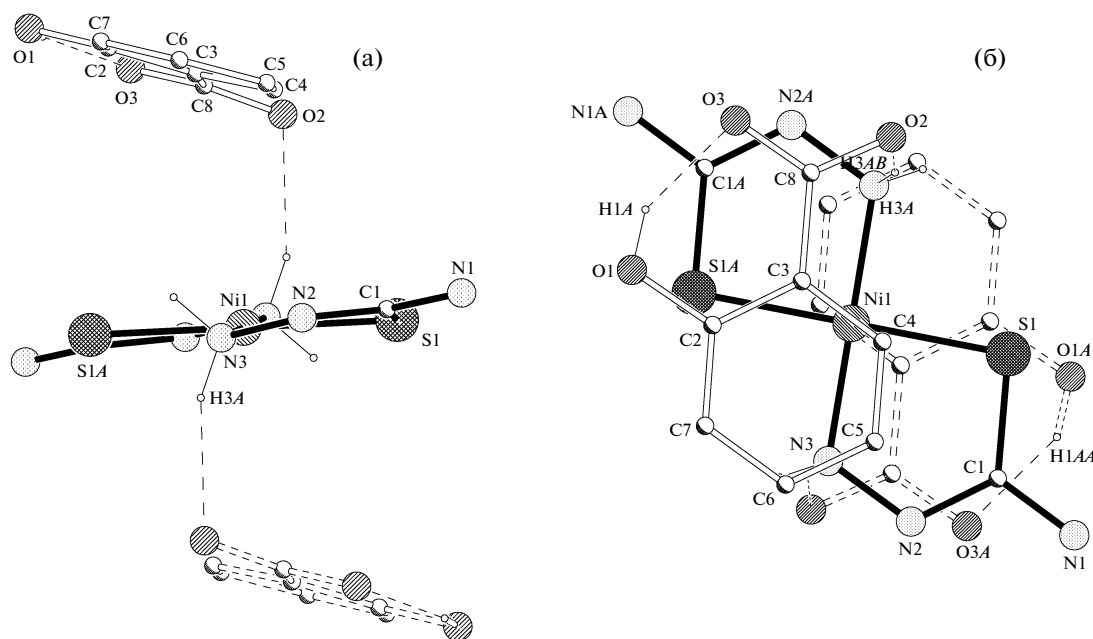


Рис. 2. Структура супермолекулы I: а – “профиль”, б – “анфас”.

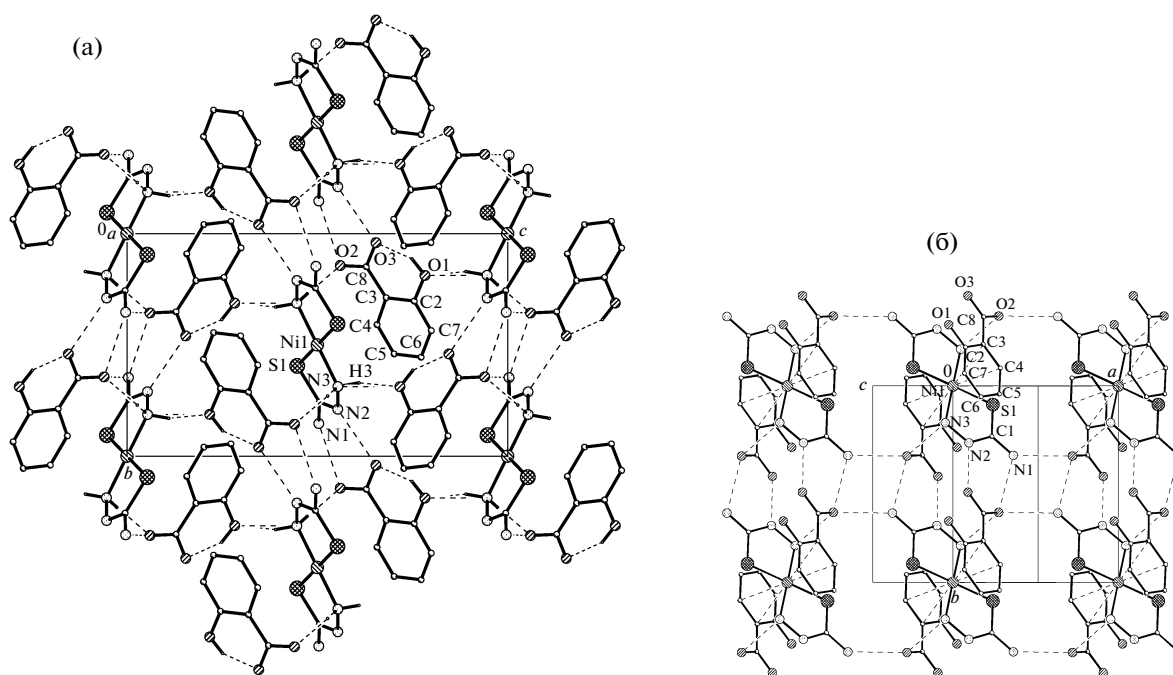


Рис. 3. Слоевые ансамбли на основе ВС в кристалле I: а – в координационной плоскости (100), б – в диагональной плоскости.

Кристаллы II ранее исследовались дважды: в 1962 г. фотометодом [4] и в 2004 г. [5], когда неточно была определена пр. гр.  $P2_1/m$  (вместо  $P2_1/m$ ).

Кристаллы II построены из двухзарядных centrosymmetricheskikh катионов  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]^{2+}$ , анало-

гичных найденным в I, анионов  $(\text{SO}_4)^{2-}$  и молекул кристаллизационной воды. Длины связей Ni–N 1.913, Ni–S 2.157 Å, внутривещательный угол 89.03°. Геометрические параметры сульфат-иона стандартны: S–O 1.46 Å, углы OSO близки к 109°.

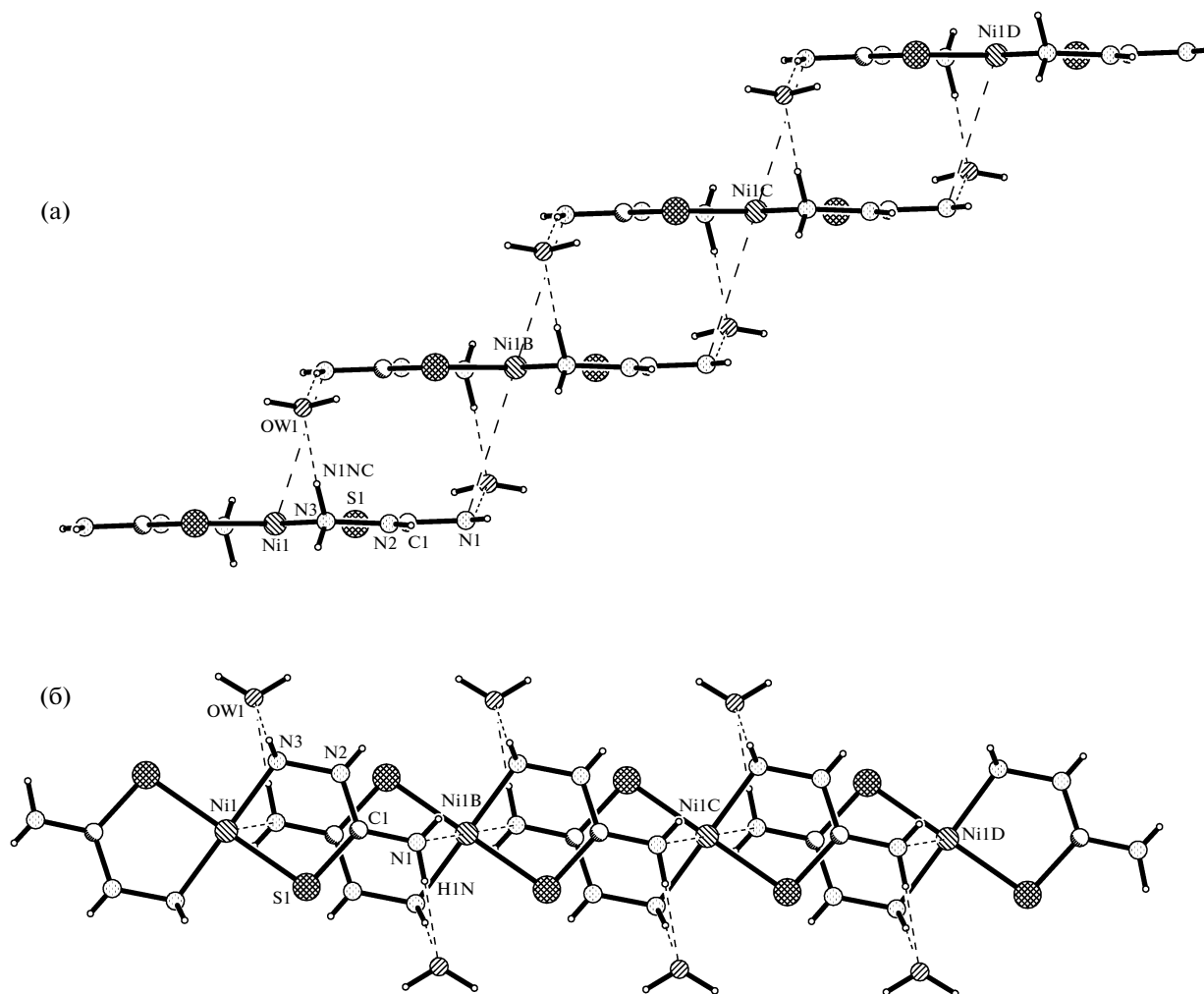


Рис. 4. Строение цепочки катионных комплексов в кристалле II: две взаимно ортогональные проекции (а, б).

Плоскопараллельное расположение тиосемикарбазидных циклов в комплексах, выстроившихся вдоль оси  $a$ , создает возможности для проявления взаимодействий, которые сильно напоминают  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-взаимодействия ( $\pi$ -СВ) между молекулами, содержащими ароматические фрагменты. Обычно расстояние между плоскостями при таких  $\pi$ -СВ равно 3.3–3.7 Å. В II взаимодействие осуществляется между пятичленными металлоциклами комплексов и приводит к образованию супрамолекулярных ансамблей, вытянутых вдоль оси  $a$ . Расстояние между параллельными контактирующими циклами равно 3.55 Å, между соседними атомами Ni в цепочке – 6.315 Å (рис. 4а, 4б). Аналогичные  $\pi$ -СВ встречаются и в других соединениях Ni и Cu рассматриваемого типа.

Супрамолекулярные цепочечные ансамбли в структуре II вместе с анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  объединены ВС с координированными тиосемикарбазидными лигандами, образуя плоские слои (рис. 5). Мо-

лекулы воды O1w располагаются между слоями, образуя ВС с координированными лигандами и анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  смежных слоев. Молекула O2w в непосредственных взаимодействиях с комплексным катионом и анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  не участвует, а выступает лишь в роли акцептора молекулы O1w. Тем самым подтверждается склонность к образованию кристаллов ионного типа.

В кристаллах безводного сульфата  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4)$  [3], (refcode CCDC NIDTSS10) одновременно присутствуют супрамолекулярные цепочечные ансамбли двух форм. Они различаются собственной симметрией комплексных катионов (центр инверсии и ось второго порядка) и ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях. Каждая из форм образует собственный слой. Слои, перемежаясь, укладываются в кристалле эквидистантно. Анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  располагаются между положительно заряженными слоями в псевдокубических нишах, образован-

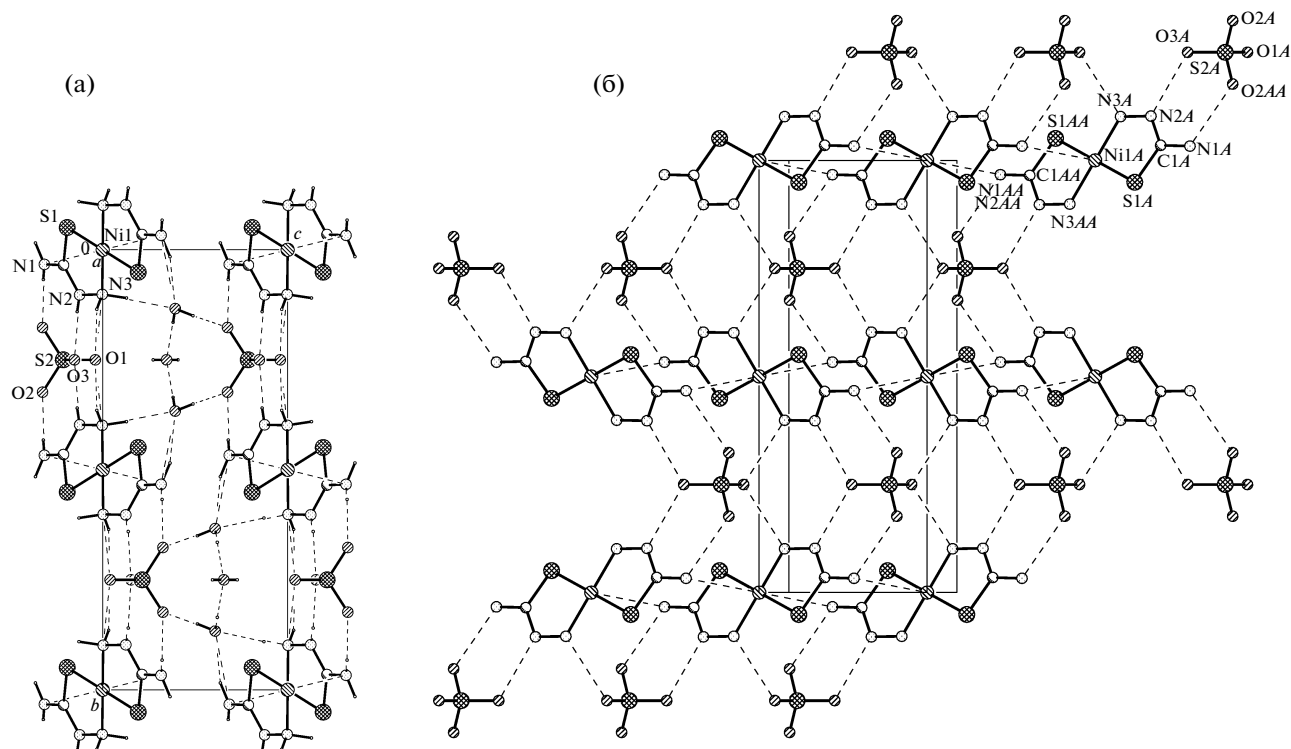


Рис. 5. Упаковка ионных компонентов в кристалле II (а, б).

ных четырьмя супрамолекулярными ансамблями (рис. 6). Таким образом, сравнение II и его безводного аналога показывает, что наличие кристаллизационной воды способно существенно изменить структуру не только кристалла, но и симметрию самого комплекса.

Структура III расшифрована ранее по экспериментальным данным, полученным фотометодом [10]. В связи с этим в ней не были локализованы атомы водорода и ВС, которым принадлежит существенная роль в построении кристалла.

Основные структурные единицы кристалла III — трис(тиосемикарбазидные) двухзарядные катионные комплексы  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]^{2+}$  (рис. 7), анионы  $\text{Cl}^-$  и молекулы кристаллизационной воды. Лиганды TSC координируют атом Ni бидентатно-хелатно (N, S) с замыканием пятичленных металлоциклов в конформации конверта (с отгибом атома Ni на 0.795, 0.645 и 0.925 Å) и двугранными углами между соответствующими плоскостями Ni–S–N и S–C–N–N 27.8°, 22.3° и –32.8° для металлоциклов, включающих атомы S1, S2 и S3 соответственно. В координационном октаэдре атома Ni тройки координированных атомов азота и серы находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях, определяя *транс*-меридиональный изомер (в противоположность известным *цис*-изомерам [5, 13, 14]).

Средние значения длин связей Ni–N  $2.108 \pm 0.016$  и Ni–S  $2.420 \pm 0.020$  Å в металлоциклах близки к приведенным выше значениям в октаэдрических комплексах никеля — производных бис(тиосемикарбазидного) ряда. В этот же интервал попадают величины, полученные в других соединениях с катионом  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]^{2+}$  с малеат- [5] и нитрат-ионами [14].

Все *транс*-углы NNiS в координационном октаэдре атома Ni практически одинаковы и составляют в среднем  $168.3 \pm 0.3^\circ$ . Внутрициклические углы NNiS (средн.  $81.0 \pm 1.2^\circ$ ) характерны для пятичленных металлоциклов. Максимально отклоняются от  $90^\circ$  углы S1Ni6  $98.2^\circ$ , S2Ni3  $96.08^\circ$  и N3Ni9  $98.7^\circ$ .

Анионы  $\text{Cl1}^-$  и  $\text{Cl2}^-$  центрируют две противоположные треугольные грани координационного полиэдра Ni, располагаясь в *транс*-позиции друг к другу (угол Cl1NiCl2  $174.6^\circ$ ) на расстояниях Ni...Cl1 4.194, Ni...Cl2 4.367 Å. Вместе с катионом  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]^{2+}$  они составляют супермолекулу.

Заметная роль в структуре III принадлежит молекулам воды O1w, формирующим centrosymmetric супермолекулярный димер (рис. 8) за счет образования ВС 1, ВС 14 и ВС 15 (табл. 4), в которых они участвуют в качестве донора и акцептора. Укрепляющим димер фактором служит также короткий электростатический контакт Cl1...S2 3.489 Å и H-связи ВС 11, ВС 16 и ВС 17.



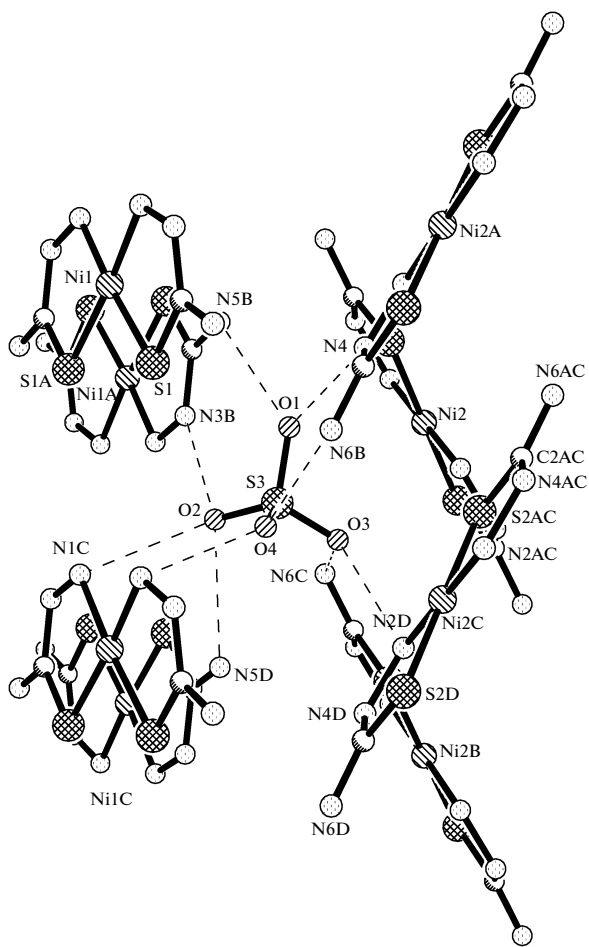


Рис. 6. Четырехцепочечное окружение анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в структуре безводного аналога (как альтернатива II).

Молекулярные димеры  $\{[\text{Ni}(\text{TSC})_3\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}\}_2$ , вероятно, существуют и в растворе. При кристаллизации в структуре III они укладываются в волнообразные слои, перпендикулярные оси  $b$  кристалла. Анионы  $\text{Cl}_2^-$  локализируются в пространстве между волнообразными слоями и связывают их в трехмерный кристалл BC 2, BC 7, BC 8, BC 11 и BC 12 (рис. 9).

На самом деле комплексный катион  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]^{2+}$  в структуре III окружен не двумя, а четырьмя атомами хлора (расстояния  $\text{Ni}\cdots\text{Cl1}$  4.194,  $\text{Ni}\cdots\text{Cl2}$  4.367,  $\text{Ni}\cdots\text{Cl1a}$  4.341 и  $\text{Ni}\cdots\text{Cl2a}$  4.890 Å), тем самым четко определяя вторую координационную сферу атома Ni. Каждый атом хлора является в структуре мостиковым, все вместе они полностью компенсируют заряд центрального атома, а фрагмент  $\text{Cl}_4[\text{Ni}(\text{TSC})_3]^{2-}$  можно считать виртуальной супермакромолекулой, реализующейся в кристаллах данного состава. Она имеет шарообразную форму, так как концевые атомы азота лигандов (N1, N4 и N7) находятся примерно на таких же расстояниях, как и атомы хлора ( $\text{Ni}\cdots\text{N1}$  4.38,  $\text{Ni}\cdots\text{N4}$  4.37 и  $\text{Ni}\cdots\text{N7}$

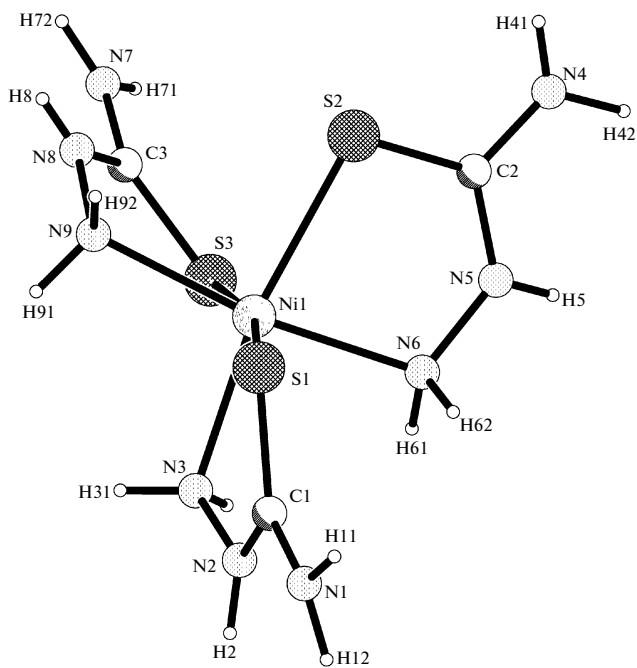


Рис. 7. Октаэдрический комплекс  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]^{2+}$  в структуре III.

4.31 Å). Супермолекулярный ассоциат, образованный комплексным катионом и ближайшими анионами хлора, имеет форму одношапочного октаэдра (рис. 10). Атом Ni, окруженный тремя тиосемикарбазидными лигандами, и атом Cl1a составляют экваториальную плоскость октаэдра, анионы Cl1<sup>-</sup> и Cl2<sup>-</sup> располагаются в аксиальных вершинах.

Мостиковые *транс*-меридиональные атомы хлора определяют супрамолекулярный ассоциат: плоские слои с псевдоквадратными ячейками, перпендикулярные оси  $b$  (т.е. так же, как упомянутые выше волнообразные слои, рис. 9). Размер ячейки и углы:  $6.81 \times 7.14$  Å;  $98.8^\circ$ ,  $98.8^\circ$ ,  $81.3^\circ$  и  $77.4^\circ$  (рис. 11).

Молекулы кристаллизационной воды располагаются между слоями, стягивая атомы хлора соседних супермолекул посредством донорных водородных связей. Четвертая BC 15 действует между слоями. Расстояние между средними плоскостями слоев, связанных между собой элементами симметрии  $2_1/c$ , равно 8.382 Å ( $1/2b$ ).

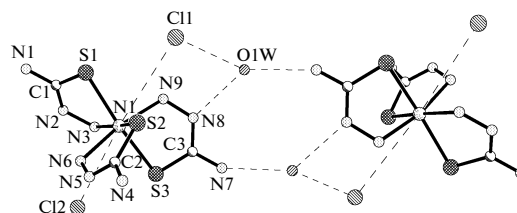


Рис. 8. Димер из супермолекул (на основе BC молекул воды).

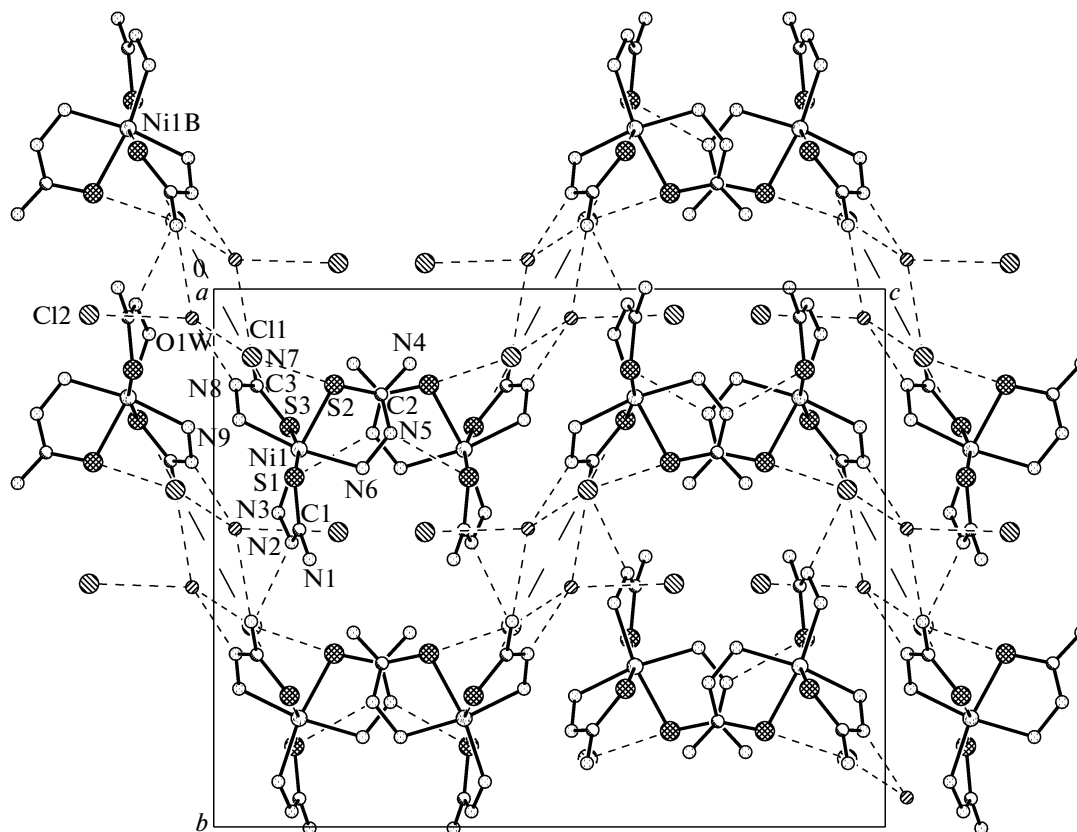


Рис. 9. Упаковка молекулярных димеров в волнообразных слоях в кристалле III.

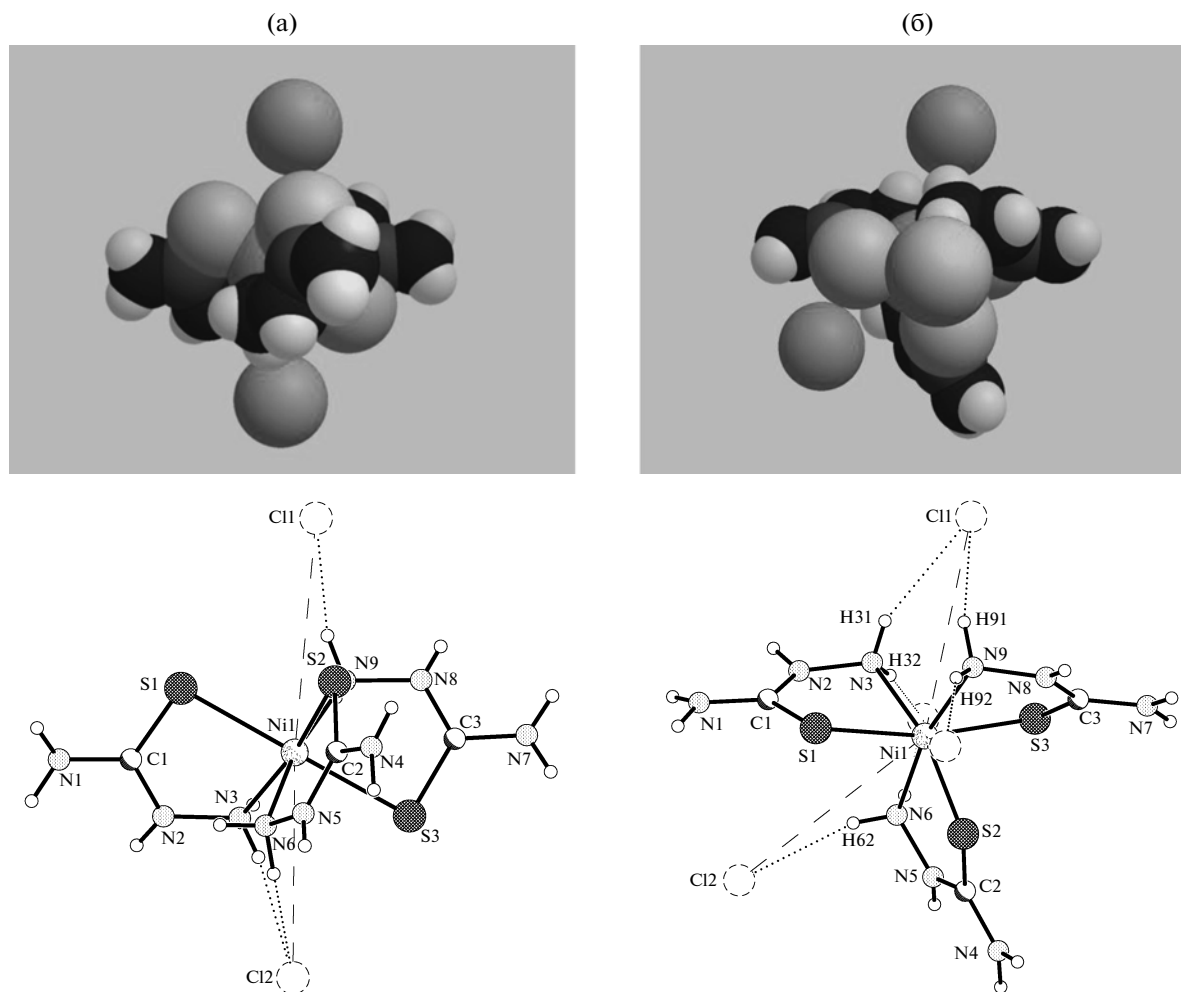
Можно предположить, что образование димерных супермолекул происходит еще в растворе под действием ВС, а формирование кристалла осуществляется на более поздней стадии по правилам максимально плотной упаковки с учетом всех возможных взаимодействий, ограничивающих подвижность молекул в новом агрегатном состоянии.

Сопоставляя структурные результаты по обоим рядам — бис- и трис-тиосемикарбазидных соединений никеля — можно отметить, что в каждом из рядов наблюдается сходство структурных характеристик независимо от природы и строения аниона. Для бис-производных характерно плоское строение лиганда, для комплексов трисряда — неплоская октаэдрическая конформация.

Анализ данных ИК-спектроскопии (табл. 5) показывает, что в ИК-спектрах комплексов I и Ia по сравнению со спектром свободного тиосемикарбазида (IV) полоса поглощения “тиоамид I” имеет повышенную частоту с довольно значительным понижением интенсивности. Претерпевает высокочастотный сдвиг и полоса “тиоамид II”, интенсивность полосы “тиоамид III” для обоих комплексов I и Ia уменьшается. Частота полосы “тиоамид IV” понижается. Изменение ИК-спектра III по сравнению со спектром сво-

бодного тиосемикарбазида имеет аналогичный характер. Согласно данным [15], подобное изменение тиоамидных полос соответствует бидентатной координации тиосемикарбазида атомами серы и азота.

В ИК-спектре свободной салициловой кислоты присутствуют полосы поглощения при 1657, 1445, 1296, 1249 и 760  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести соответственно к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  в ароматическом цикле,  $\delta(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  и внеплоскостным деформационным колебаниям  $\delta(\text{CH})$  [16–18]. В ИК-спектрах салицилатов  $\text{Ni}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (V)  $\text{Cu}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (VI) полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$  отсутствует, поскольку отщепление протона от карбоксильной группы карбоновой кислоты приводит к тому, что атомы кислорода становятся равноценными. При этом в ИК-спектрах исчезают полосы карбонильного поглощения и появляются две новые полосы в области 1550–1610  $\text{см}^{-1}$  и 1300–1400  $\text{см}^{-1}$  (антисимметричные и симметричные колебания группы  $\text{COO}^-$ ) [19]. Для диагностики координационной модели карбоксилатогрупп используется величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  ( $\nu_{as} - \nu_s$ ). Вероятно, более удобным для трактовки ИК-спектров карбоксилатных комплексов является не  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ , а величина  $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$ , представляющая собой разницу ве-



**Рис. 10.** Трансформация формы супермолекул во фрагмент каркасной структуры III. В двух проекциях: а – псевдоось C11–C12 лежит в плоскости рисунка, б – псевдоось перпендикулярна плоскости рисунка. В двух различных видах: в ван-дер-ваальсовых радиусах и ковалентных связях.

личин  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  смешаннолигандного комплекса и исходного карбоксилата. Отрицательные значения  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  для полученных соединений меди(II) и никеля(II), очевидно, связаны с тем, что происходит некоторое выравнивание связей в салицилат-анионе вследствие его вытеснения во внешнюю сферу комплексов.

Полосы  $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями  $\nu(\text{C}-\text{O})$  спиртовой группы, связанной с арилом. При образовании комплексов салицилатов с тиосемикарбазидом частота этих полос несколько увеличивается. В области  $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$  проявляются “пульсационные” колебания  $\nu(\text{C}=\text{C})$  бензольного кольца. Для исходных салицилатов это интенсивные и узкие линии. При образовании комплексов с тиосемикарбазидом происходит их уширение, сопровождающееся уменьшением интенсивности. Полосы внеплоскостных деформационных колебаний  $\delta(\text{CH})$ , наблюдающиеся в ИК-спектрах исходных салици-

латов в виде полос средней интенсивности, в спектрах координационных соединений накладываются на полосу “тиоамид IV”, что приводит к некоторому увеличению их интенсивности.

Для комплекса I растворимость в ДМФА оказалась несколько выше, чем для аналогичного соединения меди Ia, что позволило определить значение молярной электропроводности в ДМФА никелевого комплекса, которая составила  $25.3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ . По данным [20], подобная величина должна соответствовать неэлектролиту, тогда как в этом случае данные и РСА, и ИК-спектроскопии свидетельствуют о внешнесферном характере салицилат-анионов. Понижение способности внешнесферного аниона к диссоциации объясняется присутствием довольно прочных ВС между внутрисферным молекулярным лигандом – тиосемикарбазидом – и внешнесферным салицилат-анионом. Очевидно, суммарный эффект ВС является настолько заметным, что су-

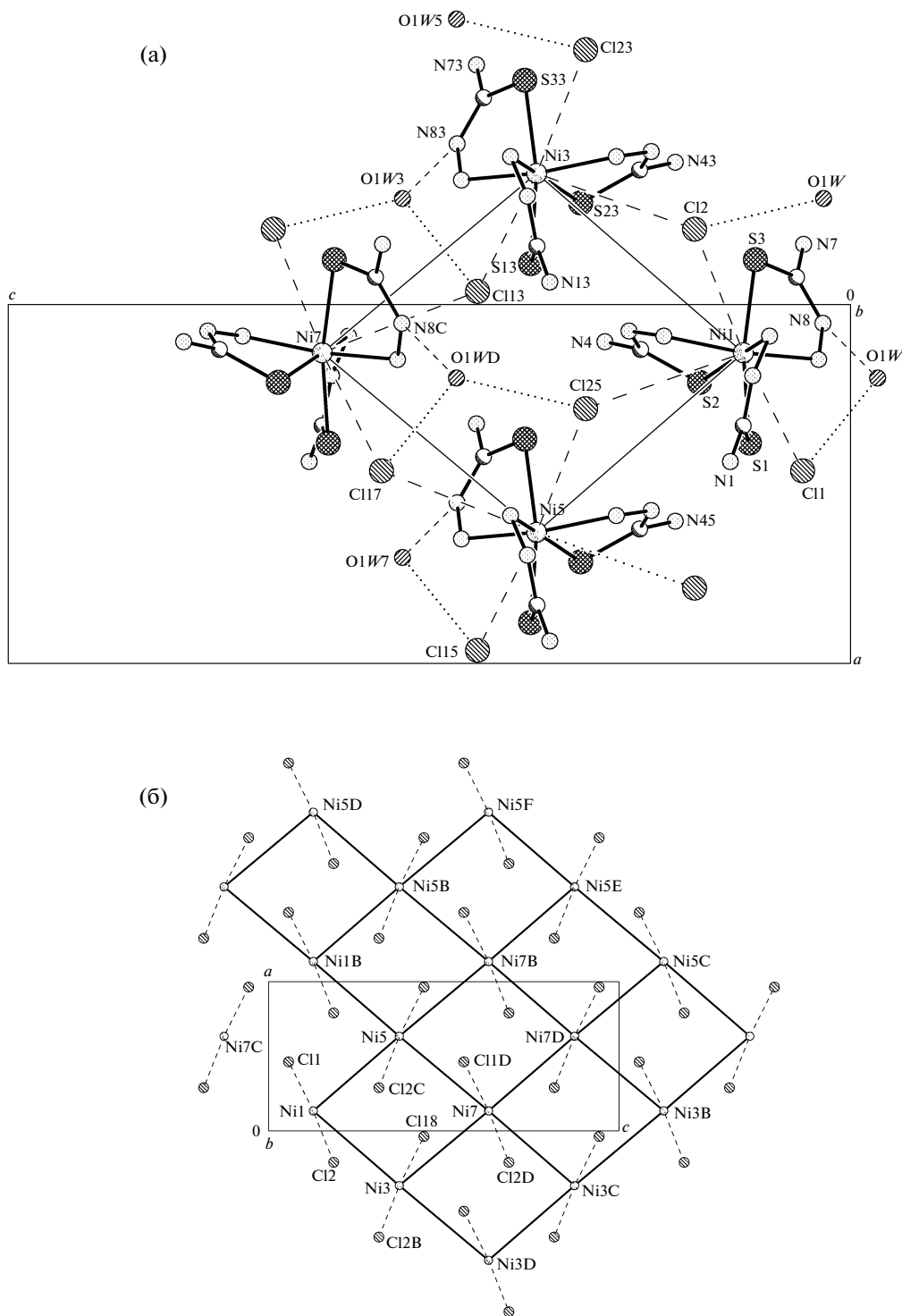


Рис. 11. Фрагмент каркасной структуры (а) и "квадратная" сетка из Ni-центров в структуре III (б).

щественно понижает электропроводность координационного соединения, построенного по катион-анионному типу. Ранее было установлено понижение молярной электропроводности вследствие образования ВС между внешней и

внутренней сферами для комплексов кобальта с 4-фенилтиосемикарбазидом [21].

Сравнение полос поглощения в ИК-спектре тиосемикарбазида и его комплекса III  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (табл. 5) показывает, что в результате ком-

**Таблица 5.** Волновые числа (частоты, см<sup>-1</sup>) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах тиосемикарбазида (TSC) (IV), салицилатов никеля(II) Ni(HSal)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (V) и меди(II) Cu(HSal)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (VI) и продуктов их взаимодействия, [Ni(TSC)<sub>2</sub>](HSal)<sub>2</sub> (I), [Cu(TSC)<sub>2</sub>](HSal)<sub>2</sub> (Ia), [Ni(TSC)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (II) и [Ni(TSC)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (III)

Отнесение	IV	V	VI	I	Ia	II	III
$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$		3392	3444 3341		3409	3392	3431
$\nu(\text{NH})$	3370 3260 3170			3307, 3113	3305 3262 3177		3324 3201 3107
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$		1572	1606	1604	1601	1572	
Тиоамид I	1530			1546	1545		1557
$\nu_s(\text{COO}^-)$		1400	1473	1485	1486	1400	
$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{аром. цикл})$		1456	1456	1461	1458	1456	
Тиоамид II	1315			1382 1354	1382 1354		1379
$\nu(\text{C}-\text{O})$		1237	1249	1253	1259		
Тиоамид III	1000			948	944		1009
Тиоамид IV				765*	770*		706
$\delta(\text{CH})_{\text{внеплоскост.}}$		777	754 745	765*	770*		
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$		172	133	119	115		
$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$				-53	-18		

\* В полосу поглощения вносят вклад и тиосемикарбазид, и салицилат-анион.

плексообразования частота полосы “тиоамид IV” существенно понижается. Для полосы “тиоамид II” происходит высокочастотный сдвиг без изменения интенсивности. Полоса “тиоамид I” повышает частоту с некоторым понижением интенсивности, а “тиоамид III” довольно сильно уменьшает интенсивность без существенного изменения частоты. Согласно [15], такое поведение тиоамидных полос соответствует образованию хелатного кольца с участием атомов серы и азота. Наличие воды в составе соединения III подтверждает наличие широкой полосы  $\nu(\text{OH})$  в области 3100–3500 см<sup>-1</sup> с максимумами поглощения 3431, 3324, 3201, 3107 см<sup>-1</sup>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sheldrick G.M. // SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University Göttingen, Germany, 1997.
- Hazell R.G. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 1365.
- Hazell R.G. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2171.
- Gronbaek R., Rasmussen S.E. // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. P. 2325.
- Burrows A.D., Harrington R.W., Mahon M.F., Teat S.J. // Cryst. Growth. Des. 2004. V. 4. P. 813.
- Burrows A.D., Mingos D.M.P., White A.J.P., Williams D.J. // Chem. Commun. 1996. P. 97.
- Черная В., Филиппова И.Г., Гулия А. и др. // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 5. С. 370.
- Cavalca L., Nardelli M., Fava G. // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 1139.
- Burrows A.D., Harrington R.W., Mahon M.F., Teat S.J. // Cryst. Eng. Commun. 2002. V. 4. P. 539.
- Sheng-Li Li., Usman A., Razak I.A. et al. // Acta Cryst. C. 2003. V. 59. P. m181.
- Hazell R.G. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2809.
- Kumar N.R.S., Nethaji M., Patil K.C. // Acta Cryst. C. 1991. V. 47. P. 2052.
- Ballard R.E., Powell D.B., Jayasooriya U.A. // Acta Cryst. B. 1974. V. 30. P. 1111.
- Hazell R.G. // Acta Chem. Scand. A. 1976. V. 30. P. 813.
- Singh B., Singh R., Chaudhary R.V., Thakur K.P. // Ind. J. Chem. 1973. V. 11. № 2. P. 174.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- Kuppusamy K., Govindarajan S. // Thermochim. Acta. 1996. V. 274. P. 125.
- Lajunen L.H.J., Kokkonen P. // Thermochim. Acta. 1985. V. 85. P. 55.
- Кукушкин Ю.Н. // Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. С. 180.
- Grey W.J. // Coord Chem. Rev. 1971. V. 7. P. 81.
- Присяжнюк А.И., Кокушарова Т.В. Изв. вузов. Химия и хим. техн. 1986. Т. 29. № 3. С. 20.