

УДК 548.736:541.49

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АРХИТЕКТУРАХ С СЕМИКАРБАЗОНИМИ ЗАМЕЩЕННОГО САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

© 2021 г. Л. Н. Куба¹, Е. К. Горинчой¹, Д. П. Драганча¹, С. Г. Шова¹, П. Н. Боурош^{1, 2, *}

¹Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

²Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

Поступила в редакцию 18.01.2021 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

Рентгеноструктурное исследование трех соединений, содержащих семикарбазон 2,3-дигидроксибензальдегида (H_3L^1) или семикарбазон 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида (H_2L^2), показало, что получены одна органическая соль с протонированным триэтиламиноом $[(C_2H_5)_3NH][H_2L^1] \cdot 0.5(CH_3)_2CO$ (I), а также два новых координационных соединения никеля(II) с этими двумя различно замещенными семикарбазонами салицилового альдегида $[Ni(H_3L^1)(H_2L^1)](NO_3) \cdot 2.5MeOH \cdot 0.25H_2O$ (II) и $[Ni(H_2L^2)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (III) (CIF files CCDC № 2041894–2041896 (I–III)). Соединения Ni(II) ионные, образованные комплексными катионами с одинаковым соотношением металл : лиганд. Ион Ni(II) в этих комплексных катионах обладает искаженной октаэдрической координационной геометрией, образованной набором донорных атомов N_2O_4 двух тридентатно координированных лигандов. В монозарядном комплексном катионе II два координированных лиганда не идентичны: один выступает в качестве нейтрального хелатирующего агента (H_3L^1), другой депротонирован и вовлечен как моноанион (H_2L^1)⁻. При этом в комплексном катионе III оба H_2L нейтральны. В кристаллах все три соединения образуют супрамолекулярные ансамбли различной размерности и архитектуры, компоненты которых объединены слабыми взаимодействиями разных типов.

Ключевые слова: координационные соединения, семикарбазон, салициловый альдегид, нековалентные взаимодействия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21070033

Значимую роль в современной инженерии кристаллов имеют слабые нековалентные контакты, такие как водородная связь, π – π -стэкинг, ван-дер-ваальсовские взаимодействия и др. Эти направленные взаимодействия способны связывать отдельные компоненты, в том числе кристаллизационные молекулы, в различные ассоциаты, кластеры, супрамолекулярные системы и в результате получают новые функциональные материалы [1, 2].

Комплексы переходных металлов на основе ацилгидразонов в качестве лигандов образуют разнообразные супрамолекулярные ансамбли [3–5]. Использование семикарбазонов для получения большего разнообразия комплексов обусловлено, помимо различной дентатности этих лигандов и легких методов их синтеза, также интересными фармакологическими свойствами последних [6–8]. Салициловый альдегид (2-гидроксибензальдегид) и его производные также являются удобными карбонильными прекурсорами

для этих систем, при этом для комплексов V(V), Cu(II), Zn(II) с семикарбазоном салицилового альдегида характерны различные полезные свойства [9–12]. С другой стороны, интересные супрамолекулярные кристаллические архитектуры развиты часто благодаря чувствительному к образованию водородной связи протону амидного фрагмента N–H, подобному в родственных гидразонах (R–C(=O)–NH–). Наличие подходящих дополнительных функциональных групп (например, гидрокси или метокси) может увеличивать дентатность получаемого основания Шиффа и, как следствие, изменить его хелатирующую способность и структурную гибкость. Таким образом, некоторые гидразонные лиганды с набором донорных атомов N, O в гидразонном фрагменте, за счет присутствия дополнительных функциональных групп, и в альдегидной части имеют различные способы координации к ионам металлов, что приводит к образованию как моноядерных комплексов Ni(II) [13], биядерных Mn(II) [14–16], четырехядерных кластеров Cu(II) [17, 18], Co(II)

[19], Ni(II) [20], так и гетерометаллических полимеров калий-диоксидованадия(IV) [21].

В продолжение исследований координационной способности семикарбазонов различных производных салицилового альдегида [22] мы получили и рентгеноструктурно исследовали некоординированный семикарбазон, полученный в виде органической соли $[(C_2H_5)_3NH][H_2L^1] \cdot 0.5(CH_3)_2CO$ (I), а также два комплексных соединения Ni(II) – $[Ni(H_3L^1)(H_2L^1)](NO_3) \cdot 2.5MeOH \cdot 0.25H_2O$ (II) и $[Ni(H_2L^2)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (III), где H_3L^1 – семикарбазон 2,3-дигидроксибензальдегида, H_2L^2 – семикарбазон 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители “х. ч.” без дополнительной очистки.

Синтез лигандов. H_3L^1 и H_2L^2 получали по измененной методике, описанной в [23] и [24] соответственно. К раствору солянокислого семикарбазида (1.11 г, 10 ммоль) и тригидрата ацетата натрия (1.36 г, 10 ммоль) в 15 мл смеси вода–этанол (1 : 2 по объему) добавляли 2,3-дигидроксибензальдегид (1.38 г, 10 ммоль) или 2-гидрокси-3-метоксибензальдегид (1.52 г, 10 ммоль) соответственно и перемешивали полученную смесь при комнатной температуре в течение 1 ч. Образовавшуюся суспензию отфильтровывали, осадок промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 81% (H_3L^1)/93% (H_2L^1).

H_3L^1 : ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3600, 3483, 3454, 3436, 3346, 1669, 1592, 1279, 1221. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J , Гц): 6.37 (уш. с., 2H, NH_2), 6.63 (т., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^5$), 6.75 (д.д., $J = 7.8$, 1.5, 1H, $Ar-H^4$), 7.17 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^6$), 8.13 (с., 1H; $HC=N$), 9.19, 9.41 (уш. с., 2H, OH), 10.18 (уш. с., 1H; CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 115.84 (ArC_4), 117.30 (ArC_6), 118.96 (ArC_5), 120.96 (ArC_1), 138.55 ($CH=N$), 144.54 (ArC_2-OH), 145.43 (ArC_3-OH), 156.38 ($C=O$). Спектр ЯМР ^{15}N : 77 (NH_2), 154 ($NH-CO$), 313 ($N=CH$).

H_2L^2 : ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3465, 3329, 3267, 1672, 1585, 1264, 1218. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J , Гц): 3.80 (с., 3H, OCH_3), 6.40 (уш. с., 2H, NH_2), 6.76 (д., $J = 7.9$, 1H, $Ar-H^5$), 6.91 (д., $J = 7.9$, 1H, $Ar-H^4$), 7.38 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^6$), 8.16 (с., 1H; $HC=N$), 9.30 (уш. с., 1H, OH), 10.21 (уш. с., 1H; CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 55.85 (ArC_3-OCH_3), 112.21 (ArC_4), 118.16 (ArC_6), 118.96 (ArC_5), 121.08 (ArC_1), 137.24 ($CH=N$), 145.32 (ArC_2-OH), 147.88 (ArC_3-OCH_3), 156.62 ($C=O$). Спектр ЯМР ^{15}N : 77 (NH_2), 155 ($NH-CO$), 315 ($N=CH$).

Синтез I. К теплой суспензии, содержащей 0.05 г H_3L^1 в 15 мл ацетона, добавляли 10 капель триэтиламина (Et_3N) и наблюдали постепенное растворение соединения. Полученный раствор светло-желтого цвета оставляли при комнатной температуре в закрытой склянке, в которой в этот же день наблюдали формирование прозрачных монокристаллов в виде иголок, пригодных для РСА. Очевидно, что кристаллизационные молекулы ацетона довольно легко теряются при воздействии атмосферы на кристаллы при температуре окружающей среды с видимым влиянием на морфологию кристалла. Для рентгеновского эксперимента потери растворителя удалось избежать.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J , Гц): 0.93 (т. 9H, $J = 7.1$, $N(CH_2CH_3)_3$), 2.08 (с., 6H, ацетон), 2.43 (кв., 6H, $J = 7.1$, $N(CH_2CH_3)_3$), 6.36 (уш. с., 2H, NH_2), 6.62 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^5$), 6.74 (д., $J = 7.7$, 1H, $Ar-H^4$), 7.17 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^6$), 8.13 (с., 1H; $HC=N$), 10.15 (уш. с., 1H; CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 11.64 и 45.74 (триэтиламин), 30.56 (ацетон), 115.77 (ArC_4), 117.22 (ArC_6), 118.86 (ArC_5), 120.92 (ArC_1), 138.47 ($CH=N$), 144.57 (ArC_2-O), 145.44 (ArC_3-O), 156.32 ($C=O$), 206.29 (ацетон). Спектр ЯМР ^{15}N : 47 (N^+), 77 (NH_2), 152 ($NH-CO$), 312 ($N=CH$).

Синтез II. К суспензии 0.098 г (0.5 ммоль) H_3L^1 в 20 мл метанола приливали по каплям при постоянном перемешивании раствор 0.146 г (0.5 ммоль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл метанола. Затем смесь нагревали на водяной бане до полного растворения семикарбазона, а полученный светло-зеленый раствор фильтровали через бумажный фильтр. Из фильтрата через некоторое время выпадали пригодные для РСА светло-зеленые монокристаллы в виде ромбических пластинок, которые отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе. Выход ~42%.

Найдено, %:	C 37.58;	H 4.88;	N 16.20.
Для $C_{18.5}H_{27.5}N_7O_{11.75}Ni$			
вычислено, %:	C 37.36;	H 4.66;	N 16.49.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3834, 3334, 3292, 1666, 1554, 1407, 1268, 1216, 577, 551, 489.

Синтез III. К горячему раствору 0.238 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1.0 ммоль) в 10 мл этанола добавляли 0.209 г (1.0 ммоль) H_2L^2 . Полученную смесь в течение 30 мин нагревали до температуры кипения. Затем образовавшийся зеленый раствор охлаждали при комнатной температуре. Через 3 сут зеленый кристаллический осадок, содержащий монокристаллы, пригодные для РСА, отфильтровывали, про-

мывали этанолом, диэтиловым эфиром и сушили при 120°C в течение 1.5 ч. Выход 0.152 г (49%).

Найдено, %: С 39.27; Н 4.15; N 15.18.

Для C₁₈H₂₂N₆O₆Cl₂Ni (после потери воды)

вычислено, %: С 39.45; Н 4.05; N 15.36.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3465, 3329, 3284, 3223, 1663, 1590, 1536, 1253, 1230, 598, 584, 531, 471, 423.

Состав и строение соединений установили на основе элементного анализа, данных ИК-спектроскопии и методом РСА. ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin Elmer spectrum 100 спектрометре в вазелиновом масле в области 4000–400 см⁻¹ и АТР в области 4000–650 см⁻¹. Спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁵N регистрировали на спектрометре Фурье-ЯМР AVANCE III 400 MHz (Bruker) с рабочими частотами 400.13, 100.61 и 40.54 МГц соответственно. Эксперименты ЯМР проводили при комнатной температуре 25°C. ДМСО-d₆ (изотопное обогащение 99.95%) использовали в качестве растворителя. Химические сдвиги (ХС (δ) м.д.) относятся к пику остаточного растворителя (¹H: 2.50 м.д., ¹³C: 39.50 м.д.); константы спин-спинового взаимодействия (*J*) даны в Гц. 1D- (¹H, ¹³C) и 2D-гетероядерные (¹H/¹³C HSQC, ¹H/¹³C HMBC и ¹H/¹⁵N HMQC, ¹H/¹⁵N HMBC) ЯМР эксперименты проводили с использованием стандартных последовательностей импульсов. ХС ядер ¹⁵N приведены по отношению к жидкому NH₃ [25]. Анализ данных проводили с

использованием программного обеспечения Bruker TOPSPIN 2.1.

РСА для соединений I–III проведен на дифрактометрах Xcalibur E (MoK α -излучением, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при комнатной температуре для I и III, для II – при 180 К. Обработка экспериментальных данных и определение параметров элементарной ячейки выполнены по программе CrysAlis Oxford Diffraction Ltd. [26]. Структуры решены прямыми методами и уточнены методом МНК в основном в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELXS-97, SHELXL2014) [27, 28]. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента структуры I–III приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры атомов соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2041894–2041896 (I–III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лиганды H₃L¹ и H₂L² получали с помощью реакции конденсации семикарбазида с 2,3-дигидроксибензальдегидом и 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом соответственно (схема 1). Структура полученных лигандов подтверждена ИК- и ЯМР-спектроскопией.

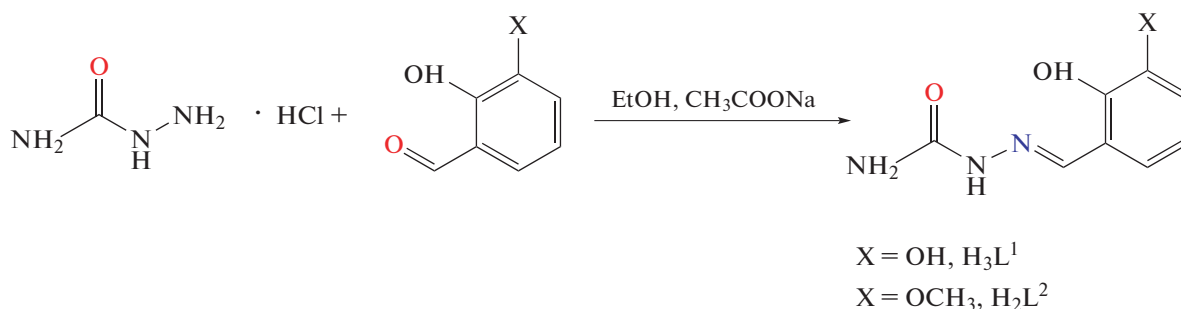


Схема 1.

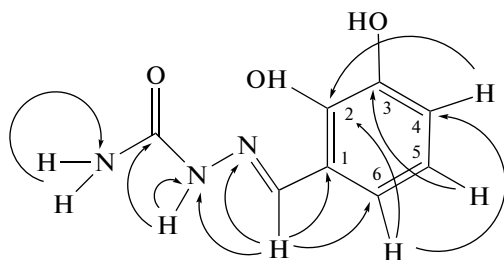
Спектральные характеристики ЯМР ¹H лиганда H₃L¹, полученные в растворах ДМСО-d₆ и MeOD-d₄, описаны в [23]. Зарегистрированные нами ХС ядер ¹H лиганда H₃L¹ в растворе ДМСО-d₆ совпадают с описанными данными [23] и дополняют их. Например, с помощью гетероядерного эксперимента ¹H/¹³C HSQC были точно отнесены сигналы арильных протонов H⁴–H⁶ (кросс-пики при 6.75/115.84, 6.63/118.96 и 7.17/117.30 соответственно). Впервые приводятся ХС углеродных и

азотных ядер в лиганде H₃L¹ с использованием ЯМР ¹H/¹³C HSQC, ¹H/¹³C HMBC и ¹H/¹⁵N HMQC, ¹H/¹⁵N HMBC. При этом метиновый углерод фрагмента CH=N в спектре ¹H/¹³C HSQC определен кросс-пиком при 8.13/138.55 м.д., в то время как удаленная корреляция C–H этого же протона с углеродами при 120.96, 117.30 и 144.54 м.д. в спектре ¹H/¹³C HMBC позволила правильно определить ХС арильных углеродов C₁, C₆ и C₂ соответственно (схема 2). Некоторые ключевые ге-

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{15.5}H_{27}N_4O_{3.5}$	$C_{18.50}H_{27.50}N_7O_{11.75}Ni$	$C_{18}H_{30}N_6O_{10}Cl_2Ni$
<i>M</i>	325.41	594.68	620.09
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	18.1901(17)	17.9605(11)	22.8033(11)
<i>b</i> , Å	14.0208(15)	12.8375(6)	10.7327(4)
<i>c</i> , Å	14.3246(12)	21.9246(13)	12.0921(4)
β, град	92.716(8)	99.888(6)	117.447(3)
<i>V</i> , Å ³	3649.2(6)	4980.0(5)	2626.31(18)
<i>Z</i>	8	8	4
ρ (выч.), г/см ³	1.185	1.586	1.568
μ, мм ⁻¹	0.085	0.854	1.004
<i>F</i> (000)	1408	2476	1288
Размеры кристалла, мм	0.4 × 0.05 × 0.05	0.2 × 0.15 × 0.15	0.33 × 0.24 × 0.08
Область θ, град	2.91–25.05	1.85–25.50	3.16–25.50
Интервалы индексов отражений	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 20 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 27, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Число измеренных/ независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	6255/3207 (0.0639)	23982/9260 (0.0593)	4848/2433 (0.0223)
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1242	6679	2036
Полнота съемки, %	99.0	99.9	99.3
Число уточняемых параметров	233	715	172
GOOF	0.984	1.002	1.004
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0666, 0.0871	0.0679, 0.1389	0.0392, 0.1013
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (весь массив)	0.1790, 0.1194	0.1055, 0.1567	0.0509, 0.1091
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.191/–0.193	0.578/–0.487	0.532/–0.275

терокорреляции ¹H/¹³C НМВС, ¹H/¹⁵N НМQC и ¹H/¹⁵N НМВС для установления ¹³C и ¹⁵N ЯМР характеристик лиганда H₃L¹ указаны на схеме 2.

**Схема 2.**

Данные спектров ЯМР для H₂L² приведены в [29–31]. Сравнительный анализ данных из выше-

указанных источников доказал несомненную пользу 2D HETCOR ЯМР экспериментов для точного определения ХС магнитно-активных ядер. Так, в [30], где указано применение техники гетерокорреляции ¹H/¹³C, найдена только характеристика ЯМР ¹H лиганда H₂L², точно совпадающая с нашей. Однако в [24, 29] в описании ¹H- и ¹³C-спектральных данных мы обнаружили некоторые отличия в отнесении ХС, которые объяснимы отсутствием техники 2D HETCOR ЯМР из арсенала использованных методов. Например, ХС амидного протона фрагмента C(=O)–NH (8.17 м.д. в [29], 10.21 м.д. – наши данные) отнесен к метиновому N=CH (10.25 м.д. в [29], 8.16 м.д. – наши данные). Ядро метинового углерода N=CH в [29] описано ХС при 147.88 м.д., а также указаны

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в соединениях I–III

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
I			
C(2)–N(1)	1.282(3)	C(1)–O(1)	1.245(4)
N(1)–N(2)	1.386(3)	C(1)–N(3)	1.324(4)
N(2)–C(1)	1.359(4)		
II			
Ni(1)–O(1A)	2.065(3)	Ni(2)–O(1B)	2.080(3)
Ni(1)–O(2A)	2.051(3)	Ni(2)–O(2B)	2.078(3)
Ni(1)–N(1A)	2.001(4)	Ni(2)–N(1B)	2.001(4)
Ni(1)–O(4A)	2.123(3)	Ni(2)–O(4B)	2.077(3)
Ni(1)–O(5A)	2.053(3)	Ni(2)–O(5B)	2.026(3)
Ni(1)–N(4A)	1.996(4)	Ni(2)–N(4B)	1.994(4)
C(2A)–N(1A)	1.288(6)	C(2B)–N(1B)	1.277(5)
N(1A)–N(2A)	1.379(5)	N(1B)–N(2B)	1.379(5)
N(2A)–C(1A)	1.361(6)	N(2B)–C(1B)	1.350(5)
C(1A)–O(1A)	1.246(5)	C(1B)–O(1B)	1.251(5)
C(1A)–N(3A)	1.319(6)	C(1B)–N(3B)	1.325(6)
C(10A)–N(4A)	1.280(6)	C(10B)–N(4B)	1.291(5)
N(4A)–N(5A)	1.379(5)	N(4B)–N(5B)	1.371(5)
N(5A)–C(9A)	1.364(6)	N(5B)–C(9B)	1.358(6)
C(9A)–O(4A)	1.257(5)	C(9B)–O(4B)	1.247(5)
C(9A)–N(6A)	1.319(6)	C(9B)–N(6B)	1.325(6)
III			
Ni(1)–O(1)	2.045(2)	N(1)–N(2)	1.380(3)
Ni(1)–O(2)	2.048(2)	N(2)–C(1)	1.363(3)
Ni(1)–N(1)	2.006(2)	C(1)–O(1)	1.247(3)
C(2)–N(1)	1.273(3)	C(1)–N(3)	1.322(4)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
I			
C(2)N(1)N(2)	114.5(3)	N(2)C(1)O(1)	118.9(3)
N(1)N(2)C(1)	121.5(3)	O(1)C(1)N(3)	122.7(3)
N(2)C(1)N(3)	118.4(3)		
II			
O(1A)Ni(1)O(2A)	167.21(12)	O(1B)Ni(2)O(2B)	165.31(12)
O(1A)Ni(1)N(1A)	78.92(14)	O(1B)Ni(2)N(1B)	79.68(13)
O(1A)Ni(1)O(4A)	94.29(13)	O(1B)Ni(2)O(4B)	96.63(12)
O(1A)Ni(1)O(5A)	91.97(13)	O(1B)Ni(2)O(5B)	88.14(12)
O(1A)Ni(1)N(4A)	93.07(13)	O(1B)Ni(2)N(4B)	94.37(13)
O(2A)Ni(1)N(1A)	88.29(14)	O(2B)Ni(2)N(1B)	86.79(13)
O(2A)Ni(1)O(4A)	87.29(12)	O(2B)Ni(2)O(4B)	89.51(12)
O(2A)Ni(1)O(5A)	89.47(12)	O(2B)Ni(2)O(5B)	88.92(12)
O(2A)Ni(1)N(4A)	99.68(13)	O(2B)Ni(2)N(4B)	99.94(13)
N(1A)Ni(1)O(4A)	98.08(14)	N(1B)Ni(2)O(4B)	92.12(13)
N(1A)Ni(1)O(5A)	95.87(14)	N(1B)Ni(2)O(5B)	101.26(13)
N(1A)Ni(1)N(4A)	171.17(15)	N(1B)Ni(2)N(4B)	168.35(15)
O(4A)Ni(1)O(5A)	165.57(12)	O(4B)Ni(2)O(5B)	166.41(12)

Таблица 2. Окончание

Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(4A)Ni(1)N(4A)	78.64(14)	O(4B)Ni(2)N(4B)	78.54(14)
O(5A)Ni(1)N(4A)	88.06(14)	O(5B)Ni(2)N(4B)	88.45(14)
C(2A)N(1A)N(2A)	118.0(4)	C(2B)N(1B)N(2B)	117.9(4)
N(1A)N(2A)C(1A)	115.6(4)	N(1B)N(2B)C(1B)	116.1(4)
N(2A)C(1A)N(3A)	117.0(4)	N(2B)C(1B)N(3B)	115.5(4)
N(2A)C(1A)O(1A)	120.0(4)	N(2B)C(1B)O(1B)	121.4(4)
O(1A)C(1A)N(3A)	123.1(4)	O(1B)C(1B)N(3B)	123.0(4)
C(10A)N(4A)N(5A)	117.2(4)	C(10B)N(4B)N(5B)	118.4(4)
N(4A)N(5A)C(9A)	116.8(4)	N(4B)N(5B)C(9B)	115.4(4)
N(5A)C(9A)N(6A)	117.2(4)	N(5B)C(9B)N(6B)	116.7(4)
N(5A)C(9A)O(4A)	119.7(5)	N(5B)C(9B)O(4B)	120.1(4)
O(4A)C(9A)N(6A)	123.1(5)	O(4B)C(9B)N(6B)	123.1(4)
III			
O(1)Ni(1)O(1) ^{#1}	93.37(11)	O(2)Ni(1)O(2) ^{#1}	87.70(12)
O(1)Ni(1)O(2)	166.79(7)	O(2)Ni(1)N(1)	87.58(8)
O(1)Ni(1)O(2) ^{#1}	90.91(8)	O(2)Ni(1)N(1) ^{#1}	95.63(8)
O(1)Ni(1)N(1)	79.48(8)	N(1)Ni(1)O(1) ^{#1}	97.44(7)
O(1)Ni(1)N(1) ^{#1}	97.44(7)	N(1)Ni(1)N(1) ^{#1}	175.56(12)
C(2)N(1)N(2)	118.0(2)	N(2)C(1)O(1)	119.9(2)
N(1)N(2)C(1)	115.5(2)	O(1)C(1)N(3)	122.6(3)
N(2)C(1)N(3)	117.5(2)		

Коды симметрии: ^{#1} $-x + 1, y, -z + 1/2$ (III).

ХС арильных ядер C₁–C₃ и C₆: 118.13, 137.21, 145.31 и 121.09 м.д. соответственно. Проведенные нами эксперименты 2D HETCOR ЯМР с образцом H₂L² полностью доказывают правильность отнесения ХС исследуемых ядер ¹H, ¹³C и ¹⁵N. При этом разрешение амидного и метинового протонов в фрагментах C(=O)–NH и N=CH прошло после применения экспериментов ¹H/¹⁵N HMQC и ¹H/¹³C HSQC: были получены четкие кросс-пики при 10.21/155 и 8.16/137.24 м.д. в соответствующих спектрах.

Эти результаты позволили:

1) впервые определить ХС протонированных ядер азота – аминного при 77 м.д. (кросс-пик при 6.40/77 м.д. в ¹H/¹⁵N HMQC спектре), амидного при 155 м.д. (кросс-пик при 10.21/155 м.д. в ¹H/¹⁵N HMQC спектре);

2) охарактеризовать ядро метинового углерода N=CH – ХС при 137.24 м.д. (кросс-пик при 8.16/137.24 м.д. в ¹H/¹³C HSQC спектре), отличное от значения ХС из [28] при 147.88 м.д.

В результате проведения экспериментов ¹H/¹³C НМВС уточнены ХС арильных ядер C₁–C₃ и C₆. Некоторые избранные корреляции ¹H/¹³C НМВС

и ¹H/¹⁵N НМВС для определения характеристик ЯМР ¹³C и ¹⁵N лиганда H₂L² указаны на схеме 3.

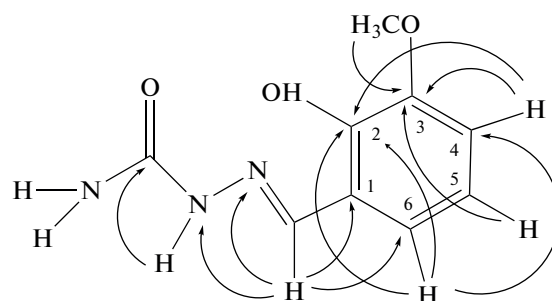


Схема 3.

В итоге, можно отметить, что экспериментальные техники гетеро-корреляции ЯМР ¹H/¹³C и ¹H/¹⁵N доказали неоднократно свою значимость для точной интерпретации спектральных данных, и они просто незаменимы для точного соотношения ЯМР сигналов в спектре. Если по каким-то причинам отнесение сигналов невозможно, тогда целесообразнее просто перечислить значения их ХС.

В спектре ЯМР ¹H органической соли I присутствуют все сигналы протонов лиганда H₃L¹ за

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в соединениях I–III

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атомов A
	D–H	H...A	D...A		
I					
N(4)–H(1)···O(2)	0.98	1.68	2.661(4)	177	x, y, z
N(3)–H(1)···O(2)	0.86	2.30	3.008(4)	140	$x, -y, z + 1/2$
N(3)–H(2)···O(1)	0.86	2.08	2.928(3)	171	$-x + 1, y, -z + 3/2$
N(2)–H(1)···O(1)	0.86	2.01	2.848(4)	166	$-x + 1, -y, -z + 1$
O(3)–H(1)···O(2)	0.82	2.17	2.641(3)	117	x, y, z
II					
N(2A)–H(1)···O(3)	0.86	2.06	2.829(5)	149	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(2A)–H(1)···O(1)	0.86	2.55	3.278(6)	144	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(3A)–H(1)···O(1B)	0.86	2.53	3.332(5)	156	$x, -y + 3/2, z - 1/2$
N(3A)–H(2)···O(1)	0.86	2.23	3.057(6)	161	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(5A)–H(1)···O(8)	0.86	2.01	2.839(5)	162	$-x + 1, -y + 2, -z + 1$
N(6A)–H(1)···O(4)	0.86	2.09	2.938(5)	170	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
N(6A)–H(1)···O(5)	0.86	2.72	3.233(6)	120	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
N(2B)–H(2)···O(4)	0.86	2.02	2.876(5)	178	x, y, z
N(3B)–H(1)···O(1A)	0.86	2.04	2.851(5)	157	$x, -y + 3/2, z + 1/2$
N(3B)–H(2)···O(6)	0.86	2.04	2.879(6)	164	x, y, z
N(5B)–H(1)···O(9)	0.86	1.84	2.671(6)	161	$x - 1, y, z$
N(6B)–H(1)···O(4B)	0.86	2.13	2.936(5)	155	$x, -y + 1, -z + 1$
N(6B)–H(2)···O(2)	0.86	2.22	2.958(6)	145	$x, -y + 1, -z + 1$
O(2A)–H(1)···O(5B)	0.63	1.84	2.459(4)	165	x, y, z
O(3A)–H(1)···O(7)	0.82	1.88	2.691(5)	171	x, y, z
O(6A)–H(1)···O(10)	0.82	1.78	2.599(5)	174	$x - 1, y, z$
O(2B)–H(1)···O(5A)	0.89	1.62	2.487(4)	166	x, y, z
O(3B)–H(1)···O(6A)	0.82	1.88	2.648(5)	157	x, y, z
O(6B)–H(1)···O(3A)	0.82	2.01	2.801(5)	163	x, y, z
O(7)–H(1)···O(4A)	0.82	2.07	2.875(5)	165	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
O(8)–H(1)···O(5)	0.82	2.19	2.937(6)	151	$-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$
O(8)–H(1)···O(6)	0.82	2.43	3.091(6)	139	$-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$
O(9)–H(1)···O(1w)	0.88	1.70	2.54(7)	159	$-x + 1, -y + 2, -z + 1$
O(9)–H(1)···O(11)	0.88	1.85	2.67(7)	155	$-x + 1, -y + 2, -z + 1$
O(10)–H(1)···O(2)	0.82	1.99	2.786(6)	162	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
O(11)–H(1)···O(3B)	0.94	1.90	2.83(7)	178	$x, -y + 3/2, z + 1/2$
O(12)–H(1)···O(1B)	0.92	1.97	2.888(12)	177	x, y, z
O(1w)–H(1)···O(3B)	0.85	1.99	2.83(7)	176	$x, -y + 3/2, z + 1/2$
O(1w)–H(2)···O(12)	0.80	1.89	2.69(4)	177	x, y, z
III					
N(3)–H(1)···O(2w)	0.86	2.23	3.000(4)	149	x, y, z
N(3)–H(2)···Cl(1)	0.86	2.48	3.295(3)	158	x, y, z
N(2)–H(1)···Cl(1)	0.86	2.73	3.453(2)	142	x, y, z
O(2)–H(1)···O(1w)	0.82	1.86	2.573(3)	146	x, y, z
O(1w)–H(1)···Cl(1)	0.85	2.31	3.146(2)	167	$-x + 1, -y + 2, -z$
O(1w)–H(2)···Cl(1)	0.85	2.40	3.200(2)	158	$x - 1/2, y - 1/2, z$
O(2w)–H(1)···Cl(1)	0.85	2.35	3.200(3)	173	$x, -y + 2, z + 1/2$
O(2w)–H(2)···Cl(1)	0.85	2.50	3.326(3)	166	$-x + 3/2, -y + 5/2, -z + 1$

исключением гидроксильных. Очень широкий сигнал при 0.15 м.д., соответствующий только амидному протону в лиганде H_3L^1 , вероятнее всего, включает кроме амидного также катионный протон триэтиламина и протон гидроксильной группы при AgC_3 , что, в свою очередь, подтверждается характерной формой этого сигнала, доказывающей присутствие ВС с участием катионного и гидроксильного протонов. Таким образом, наличие ВС доказано и в растворе DMCO-d_6 . Сравнительный анализ ХС протонов фрагмента H_3L^1 в соли I и в свободном лиганде не показал существенных отличий. Наличие как триэтиламинового фрагмента, так и кристаллизационного ацетона в I доказано сигналами при 0.93, 2.43 и 2.08 м.д. соответственно. В результате проведения одно- и двумерных гетерокорреляционных экспериментов для I получены спектральные данные ЯМР ^{13}C , ^{15}N и $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC и $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMQC, $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMBC, полностью подтверждающие ее структуру. Резонансные частоты ядер ^{13}C и ^{15}N в соли I практически не изменяются по сравнению с H_3L^1 , в то время как дополнительно были зарегистрированы сигналы триэтиламина (11.64 и 45.74 м.д.) и ацетона (30.56 и 206.29 м.д.). Ядра азота протонированного Et_3N были найдены с помощью эксперимента $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMBC: протоны метильной группы триэтиламина при 0.93 м.д. показали удаленную N–H-корреляцию с азотом при 47 м.д., в то время как для ядер азометинового (312 м.д.) и амидного (152 м.д.) азота были зарегистрированы гетероядерные многосвязные корреляции $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ с азометиновым протоном при 8.13 м.д. Гетерокорреляция методом $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMQC позволила безошибочно определить азот аминогруппы (два протона, резонирующие при 6.36 м.д. коррелируют с азотом при 77 м.д.).

В ИК-спектре лиганда H_3L^1 (в вазелиновом масле) наблюдаются широкие полосы при ~ 3600 и ~ 3483 cm^{-1} (пл.), соответствующие $\nu(\text{O}-\text{H})$ воды и ассоциированных фенольных групп –OH в *орто*- и *мета*-позиции; две полосы средней интенсивности при 3454 и 3436 cm^{-1} , отвечающие соответственно валентным колебаниям ν_{as} , $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ в группе $-\text{NH}_2$; слабая полоса $\nu(\text{N}-\text{H})$ вторичного амина при 3346 cm^{-1} ; сильная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ амида I при 1695 cm^{-1} ; средняя $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$ амида II при 1669 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1592 cm^{-1} и средняя широкая полоса $\nu(\text{C}-\text{O}(\text{фенол}))$ при 1279 и слабая при 1221 cm^{-1} .

В ИК-спектре лиганда H_2L^2 (в вазелиновом масле) наблюдается сильная узкая полоса поглощения $\nu(\text{N}-\text{H})$ при 3465 cm^{-1} и вторичного амина 3329 cm^{-1} ; возможно, $\nu(\text{O}-\text{H})$ фенольной группы в *орто*-позиции при 3267 cm^{-1} , сильная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ амида I при 1672 cm^{-1} , сильная полоса

$\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1585 cm^{-1} и сильная широкая полоса $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{фенол}})$ при 1264 cm^{-1} .

Сравнительный анализ ИК-спектров лигандов и комплексов II и III показал, что широкие полосы (в виде плеч) при ~ 3600 – 3400 cm^{-1} сохраняются, что свидетельствует о присутствии межмолекулярных водородных связях между ассоциированными группами O–H молекул сольвента, а также фенольных групп. Полосы валентных колебаний ν_{as} и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ группы NH_2 проявляются при 3334 (II), 3465 (III) cm^{-1} , т.е. смещаются в низкочастотную область вследствие участия в образовании водородных связей. Практически не меняет своего положения (смещение на ~ 10 cm^{-1}) средняя широкая полоса $\nu(\text{N}-\text{H})$ вторичного амина, наблюдающаяся в спектре комплексов при 3292 cm^{-1} (II), 3329 cm^{-1} (III) соответственно. Сильные полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ амида I и $\nu(\text{C}=\text{N})$ смещаются в низкочастотную область на 29 и 38 cm^{-1} (II), 10 и 46 cm^{-1} (III) соответственно вследствие координации карбонильного атома кислорода и азометинового атома азота к иону никеля(II), а также появляются новые полосы поглощения $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ при 577 и 551 cm^{-1} , $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ при 489 cm^{-1} (II), $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ при 598, 584 и 551 cm^{-1} , $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ при 471 и 423 cm^{-1} (III). Широкая средней интенсивности полоса поглощения $\nu(\text{C}-\text{OH})$ в спектре раздваивается на полосы поглощения при 1268 и 1216 cm^{-1} (II), что свидетельствует о возможном присутствии как недепротонированных, так и депротонированных фенольных групп. Присутствие в спектре АТР комплекса II сильной уширенной полосы при 1407–1332 cm^{-1} , по всей вероятности, соответствует полосе поглощения $\nu_3(\text{NO})$ свободного нитрата иона.

Пригодные для РСА монокристаллы соли $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{H}_2\text{L}^1] \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (I) были получены из ацетона в присутствии триэтиламина при исследовании растворимости лиганда в различных полярных растворителях. Соединение I, кристаллизующееся в моноклинной пространственной группе $C2/c$ (табл. 1), ионного типа, в его состав входит как катион протонированного триэтиламина, так и анион – семикарбазон с депротонированной гидроксильной группой в *орто*-положении и разупорядоченная по двум позициям молекула ацетона. Строение I приведено на рис. 1.

Конформацию органического аниона в I можно описать с помощью положения двух групп, фенильного кольца и семикарбазоновой группы относительно связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}-\text{C}$ в семикарбазонном фрагменте $\text{C}(2)=\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(1)(=\text{O}(1))-\text{N}(3)$ соответственно (нотация атомов соответствует нотации атомов в структуре). Конформационные формы семикарбазонов приведены на схеме 4. Анализ общих структурных свойств молекул семикарбазонов [31–33]

показал, что обычно атом O(1) находится в антиположении относительно гидразинового атома N(1) (схема 4б). Также гидроксильная группа

фенильного кольца может находиться в разных положениях относительно азометиновой связи C(2)=N(1) (схема 4в) [24, 34].

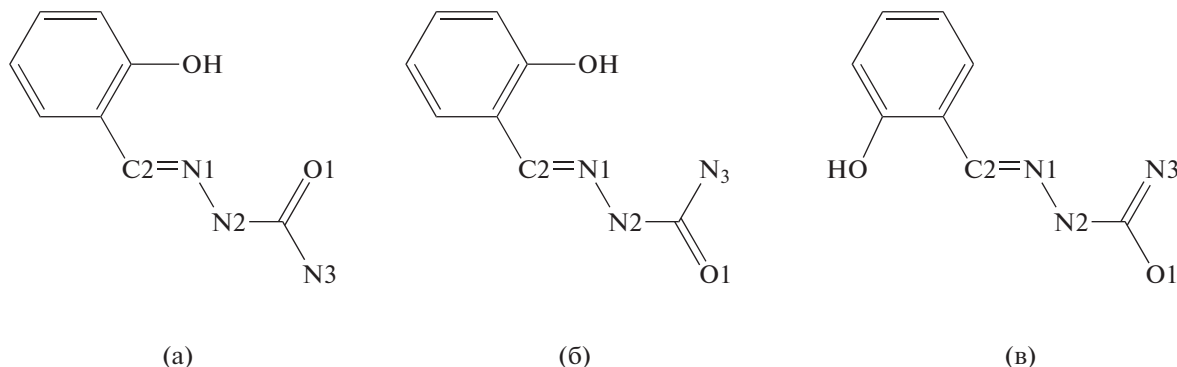


Схема 4.

Строение семикарбазонного аниона в I указывает на его стабилизацию в антиконформации, но с вращением гидроксильных групп на 180° вокруг связи C–C(2) (схема 4в, рис. 1). При комплексообразовании этот лиганд легко может вращаться вокруг двух одинарных связей C(1)–N(2) и C(2)–C на 180 градусов, чтобы все три донорных атома находились в положении, подходящем для координации (схема 4а). Это указывает на большую гибкость этих оснований Шиффа и важность внутри- и межмолекулярных взаимодействий при установлении их конфигураций. Длины связей N(1)–N(2), N(2)–C(1), C(1)–N(3) и C(1)–O(1) (табл. 2) в I имеют характер частичной двойной связи, что указывает на делокализацию электронной плотности в семикарбазонном фрагменте, и сопоставимы с подобными в семикарбазонных производных ароматических карбонильных соединений [31–33].

Компоненты в кристалле I связаны между собой системой ВС (табл. 3), стабилизируя конфигурацию семикарбазона, так как в последнем гидроксильная группа вовлечена во внутримолекулярную ВС, акцептором в которой служит атом кислорода соседней депротонированной OH-группы, т.е. атомом кислорода в *o*-положении. Карбонильная и попеременно концевая/неконцевая аминогруппы соседних анионов объединены в синтоны $R_2^2(8)$ через ВС N–H...O и O–H...O, образуя цепочки, стабилизированные дополнительно ВС N–H...O (рис. 2), где роль акцептора играет атом кислорода в *o*-положении. Этот же атом кислорода вовлечен как акцептор в межмолекулярную ВС N–H...O, которая связывает органические катионы и анионы/цепочки из анионов (рис. 1, 3). Кристаллизационные молекулы ацетона связаны с катионами межмолекулярными ВС C–H...O (C...O 3.242 Å, H...O 2.315 Å, угол CHO 160°), в которых акцептор – атом кислорода ацетона.

Соединение II было получено при взаимодействии H_3L^1 с нитратом Ni(II) в метаноле. Использование же H_3L^2 и хлорида Ni(II) в этих же условиях привели к образованию III. Соединения II и III ионные и состоят соответственно из мономерных комплексных катионов $[Ni(H_2L^1)(HL^1)]^+$ и анионов $(NO_3)^-$ или $[Ni(H_2L^2)_2]^{2+}$ и анионов Cl^- ; при этом в кристаллы этих соединений вовлечены и различные сольватные молекулы. Координационный полиэдр иона Ni(II) в II и III имеет форму искаженного октаэдра, так как два триденатных органических лиганда, координируясь либо в нейтральной, либо в монодепротонированной форме, используют тот же набор донорных атомов ONO: карбазидный и фенольный атомы кислорода и азометиновый атом азота (рис. 4).

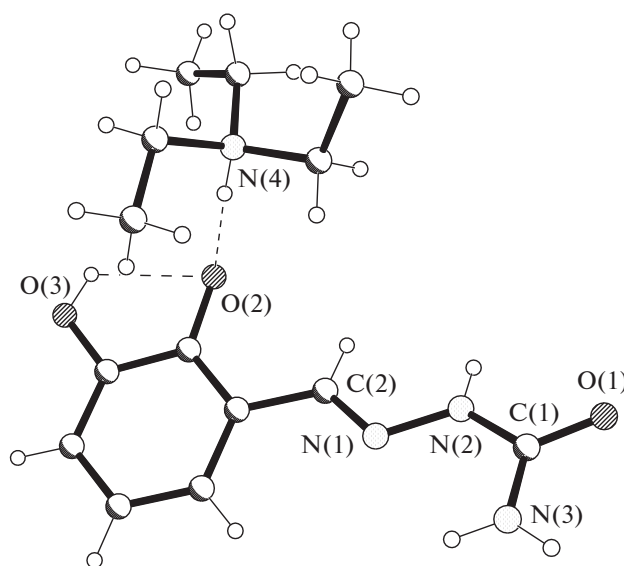


Рис. 1. Строение органических катиона и аниона в I с частичной нотацией атомов.

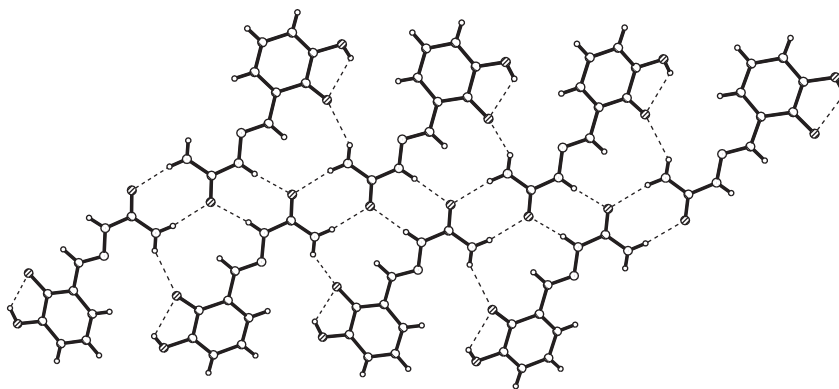


Рис. 2. Формирование цепочек из анионов в I.

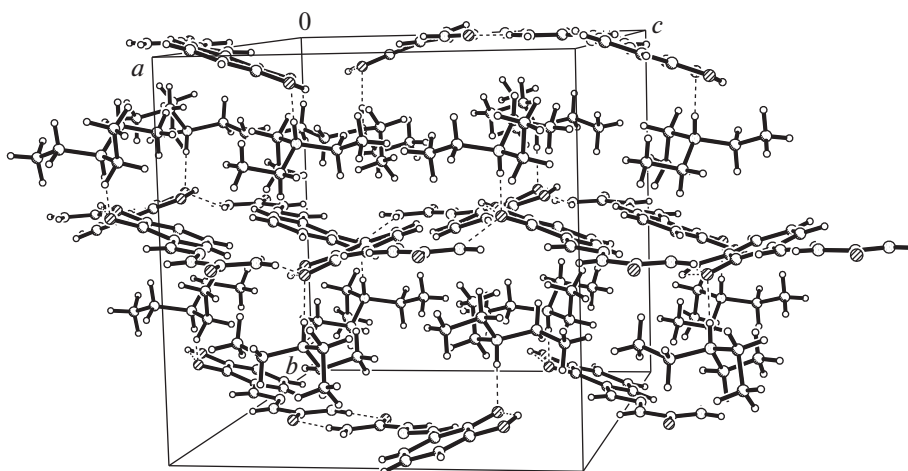


Рис. 3. Фрагмент упаковки структурных единиц в кристалле I.

Таким образом, в II оба лиганда, сохраняя способ координирования, различаются по степени депротонированности: один из них координирован как монодепротонированный лиганд, а второй — как нейтральный, а в III — оба лиганда вовлечены как нейтральные. Следует отметить, что такое поведение тридентатного ONO основания Шиффа в бис-хелатированном комплексе Ni(II), как в II, необычно и встречается редко [13]. В координационных полиэдрах Ni(II) в II и III экваториальная плоскость образована атомами ONO одного тридентатного лиганда и одним атомом азота другого, тогда как в его вершинах расположены остальные два атома кислорода второго лиганда (рис. 4). В результате координирования к атому металла этих органических лигандов образуются два сочлененных металлоцикла: один пятичленный семикарбазидный, другой шестичленный — салицилальдегидный. Длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах ионов Ni(II) в II и III близки к аналогичным величинам в октаэдрических комплексах этого металла с триден-

татными тио- и семикарбазоном салицилового альдегида [35, 36]. Длины связей в органических лигандах этих соединений немного отличаются (табл. 2), однако их значения подтверждают стабилизацию последних в кетоформе.

Соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{HL}^1)](\text{NO}_3) \cdot 2.5\text{MeOH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (II) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ (табл. 1). В независимой части элементарной ячейки содержатся два кристаллографически независимых комплекса Ni(II) А и В. На рис. 4а представлено строение комплекса А с частичной нотацией атомов, при этом нотация в комплексах В подобная. В кристалле компоненты объединены сложной системой ВС, так как комплексные катионы содержат несколько групп OH и NH, вовлеченных в качестве доноров протонов, а атомы кислорода O(1)—O(6) внешних сферических анионов $(\text{NO}_3)^-$ — в качестве акцепторов (табл. 3, рис. 5). В кристалл можно выделить цепочки из комплексных катионов А и В, которые ассоциируются в димеры через межмолекулярные ВС O—H \cdots O с участием фенольных атомов

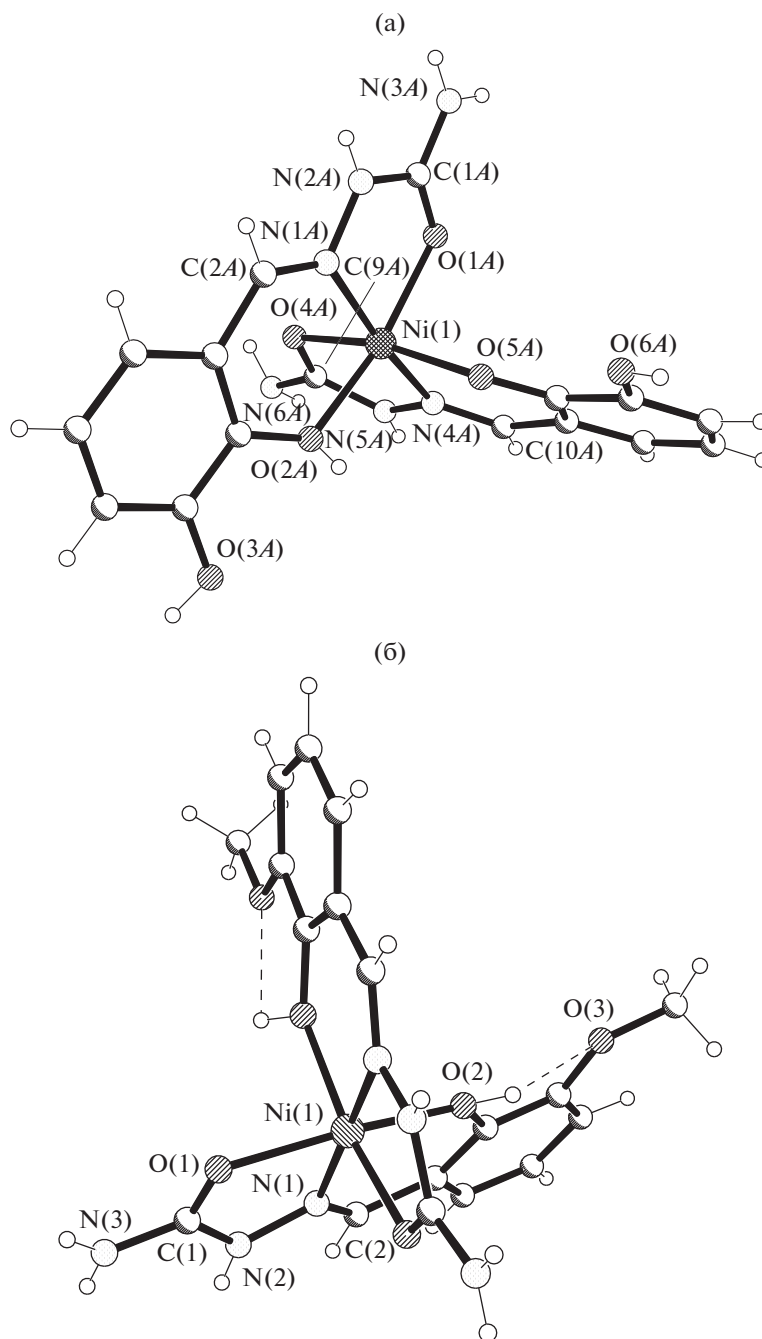


Рис. 4. Строение комплексного катиона А в II (а), строение комплексного катиона в III (б). Нотация атомов частичная.

водорода (рис. 6), а последние развиваются дальше, используя межмолекулярные ВС $N-H\cdots O$ между аминогруппами и атомом кислорода карбонильной группы. Это расположение благоприятствует образованию $\pi-\pi$ -стэкинг взаимодействий между подобными ароматическими кольцами комплексов А и В, межплоскостное среднее расстояние между ними равно 3.632 и 3.717 Å. Супрамолекулярная архитектура кристалла формируется за счет сильных межмолекулярных ВС, в

которых вовлечены и кристаллизационные молекулы метанола и воды, образуя межмолекулярные ВС $N-H\cdots O$, $O-H\cdots O$, $O(w)-H\cdots O$ и $O-H\cdots O(w)$ ($O(7)-O(12)$ – атомы кислорода молекул метанола (табл. 3). В результате, комплексные катионы и внешнесферные анионы объединены между собой и через кристаллизационные молекулы. Дополнительно в кристалле выявлены и слабые межмолекулярные ВС как между катионами и анионами (например, $C\cdots O(5)$ ($x, -y + 1/2, z -$

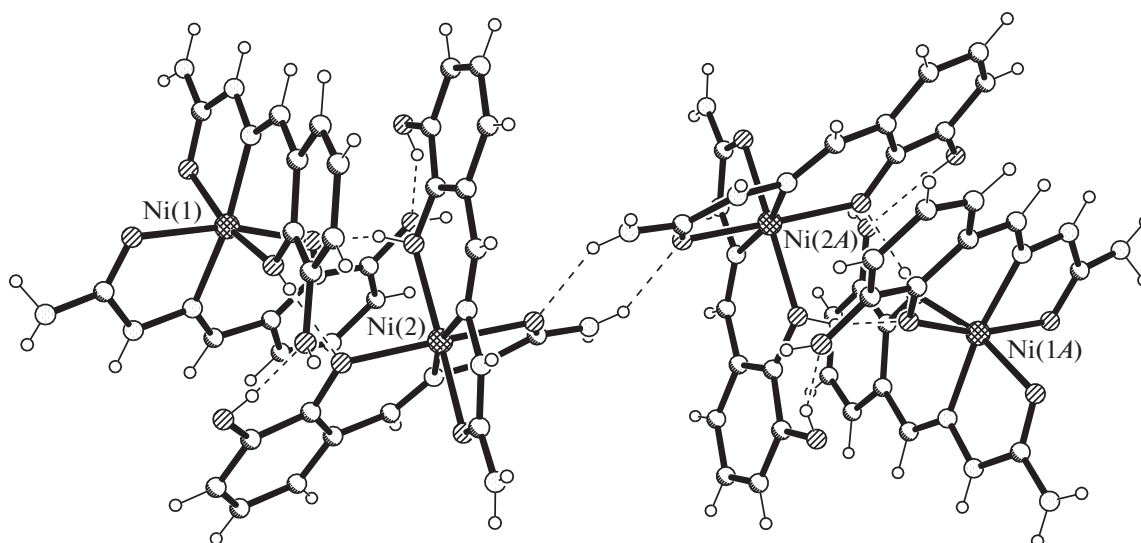


Рис. 5. Формирование цепи из димеров, образованных комплексными катионами А и В в II.

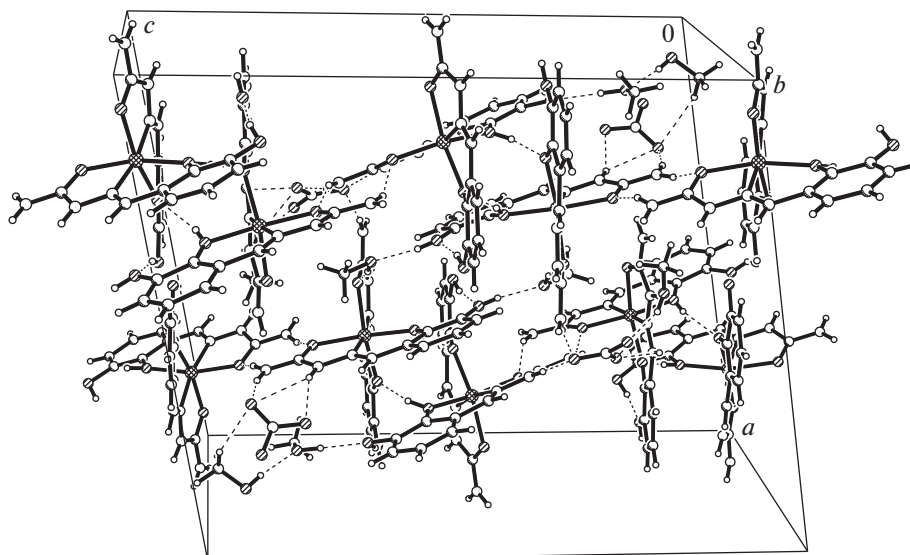


Рис. 6. Фрагмент упаковки в соединении II.

$1/2$) 3.386 Å, $\text{H}\cdots\text{O}$ 2.63 Å, угол CHO 139°, так и между молекулами метанола и анионами ($\text{C}\cdots\text{O}(1)$ ($-x + 1, -y + 1, -z + 1$) 3.370 Å, $\text{H}\cdots\text{O}$ 2.49 Å, угол CHO 152°).

Соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ (табл. 1). В независимой части элементарной ячейки этого кристалла содержится половина centrosymmetric комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]^{2+}$ (рис. 4б), один внешнесферный анион Cl^- и две кристаллизационные молекулы воды. Метоксифункциональная группа органического нейтрального лиганда H_2L^2 не участвует в коор-

динации с ионом металла, но ее атом кислорода вовлечен в образование внутримолекулярной ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ как акцептор. Компоненты кристалла III объединены системой межмолекулярных ВС, в которых как доноры протонов выступают все группы OH и NH комплексных катионов, а в качестве акцепторов – анионы Cl^- , атомы кислорода кристаллизационных молекул воды, при этом последние вовлечены и как доноры, и как акцепторы (рис. 7): комплексные катионы связаны с анионами Cl^- как ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, так и через молекулы воды ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}(w)$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(w)$ и $\text{O}(w)-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (табл. 3). В систему межмолекулярных ВС вовлечены метильные группы фрагментов меток-

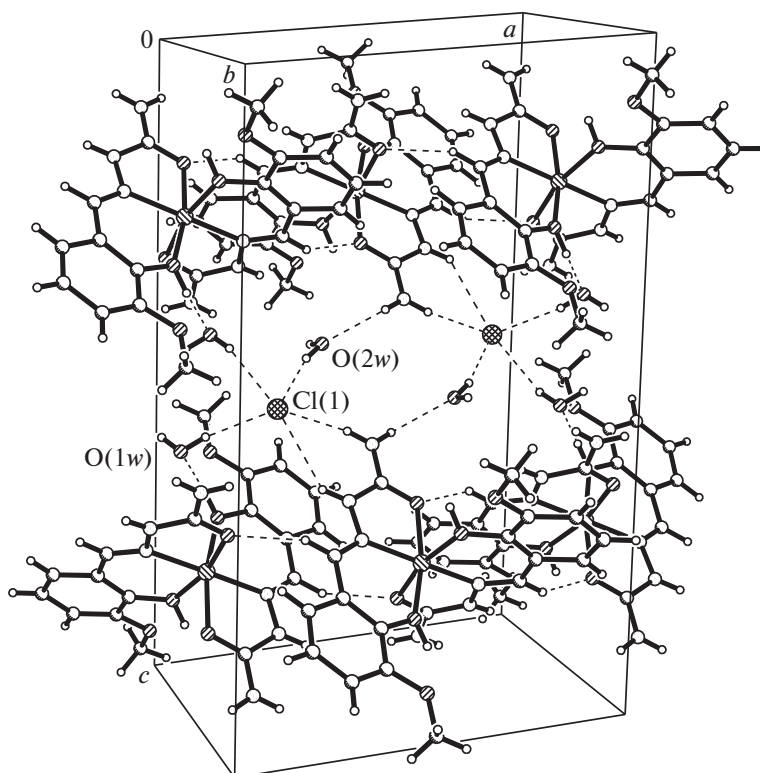


Рис. 7. Фрагмент упаковки в соединении III.

си и C(2)–H как доноры и атомы O(1) органического лиганда и анионы Cl⁻ как акцепторы с образованием C(2)–H \cdots O(1) ($x, -y + 2, z - 1/2$) (C \cdots O 3.179 Å, H \cdots O 2.36 Å, угол CHO 146°) и C–H \cdots Cl ($x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$) (C \cdots Cl 3.727 Å, H \cdots Cl 2.92 Å, угол CHO 142°).

Структурные исследования комплексов Ni(II) с производными семикарбазона салицилового альдегида, содержащие гидроксид- и метоксигруппы в *meta*-положении в дополнение к *ortho*-ОН-группе в ароматическом кольце показали, что последние не влияют на их способ координации и они выступают в качестве тридентатных хелатирующих лигандов. В процессе координирования данные лиганды стабилизируются как в депротонированном состоянии, так и в нейтральной форме, вследствие чего получают молекулярные комплексы или ионные, вовлекающие внешнесферные анионы для компенсации заряда. Наличие недепротонированных функциональных групп в лигандах увеличивает количество водородных связей, что приводит к образованию различных супрамолекулярных архитектур в кристаллах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.28, 20.80009.5007.27, 20.80009.5007.04 и 20.80009.5007.15 Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives* // Ed. J.-M. Lehn. Weinheim, Germany: VCH, 1995. 271 p.
2. Balzani V., Gedi A., Raymo F.M., Stoddart J.F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 3348.
3. Sadhukhan D., Ray A., Pilet G. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2011. V. 84. № 7. P. 764.
4. Vrdoljak V., Pavlovic G., Hrenar T. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 104870.
5. Sadhukhan D., Ghosh P., Gómez-García C.J., Rouzjeres M. // *Magnetochem.* 2018. V. 4. P. 56.
6. Beraldo H., Gambino D. // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2004. V. 4. P. 31.
7. Dutta S., Padhye S., Priyadarsini K.I., Newton C. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. V. 15. P. 2738.
8. de Oliveira R.B., de Souza-Fagundes E.M., Soares R.P.P. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2008. V. 43. P. 1983.
9. Noblia E.J., Baran L., Otero P. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. № 2. P. 322.
10. Salem N.M.H., Rashad A.R., El Sayed L. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 432. P. 231.

11. Wang J.-L., Liu B., Yang B.-S., Huang S.-P. // J. Struct. Chem. 2008. V. 49. № 3. P. 570.
12. Wang J.-L., Feng J., Xu M.-P., Yang B.-Sh. // Spectrochim. Acta. 2011. V. A78. P. 1245.
13. Sathukhan D., Ray A., Pilet G. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 8326.
14. Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes Da Silva M.F.C. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3966.
15. Sathukhan D., Maiti M., Pilet G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 11. P. 1958.
16. Ray A., Rizzoli C., Pilet G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 20. P. 2915.
17. Sutradhar M., Kirillova M.V., Guedes da Silva M.F.C. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16578.
18. Chakraborty J., Thakurta S., Pilet G. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 819.
19. Gao Y.-X., Wang L.-B., Niu Y.-L. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2128.
20. Guan G., Gao Y., Wang L., Wang T. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2662.
21. Sutradhar M., Fernandes A.R., Silva J. et al. // J. Inorg. Biochem. 2016. V. 155. P. 17.
22. Cuba L., Bourosh P., Kravtsov V. et al. // Chem. J. Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2018. V. 13. № 1. P. 36.
23. Rogolino D., Bacchi A., De Luca L. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2015. V. 20. P. 1109.
24. Binil P.S., Anoop M.R., Suma S., Sudarsanakumar M.R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 112. № 2. P. 913.
25. Bovey F.A., Mirau P., Gutowsky H.S. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, 1988. P. 461.
26. CrysAlis RED. O.D.L. Version 1.171.34.76. 2003.
27. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. Jayanthi K., Meena R. P., Chithra K. et al. // J. Pharm. Chem. Biol. Sci. 2017. V. 5. № 3. P. 205.
30. Fernández M., Becco L., Correia I. et al. // J. Inorg. Biochem. 2013. V. 127. P. 150.
31. Valdes-Martinez J., Toscano R.A., Salcedo R. et al. // Monatsh. Chem. 1990. V. 121. P. 641.
32. Naik D.V., Palenik G.J. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 2396.
33. Aravindakshan A.A., Sithambaresan M., Prathapachandra Kurup M.R. // Acta Crystallogr. E. 2013. V. 69. P. o586.
34. de Lima D.F., Perez-Rebolledo A., Ellena J., Beraldo H. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. o177.
35. Чумаков Ю.М., Цапков В.И., Биюшкин В.Н. и др. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 12. С. 919 (Chumakov Yu.M., Tsapkov V.I., Byushkin V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1995. V. 21. № 12. P. 919).
36. Zirnner M., Schulte G., Luo X.-L., Crabtree R.H. // Angew. Chem., Int. Ed. 1991. V. 2. P. 193.