

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТА КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ КОМПЛЕКСУ Ni(II) З ГЕКСИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Коваль Л. І., Дзюба В. І., Дьяконенко В. В., Штоквиш О.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, kamila6719@gmail.com

Як відомо, для нікелю характерна різноманітність поліедричних форм та їх взаємоперетворення залежно від природи розчинника, температури та концентрації. З β -дикарбонільними лігандами іон Ni^{2+} утворює високоспінові октаедричні комплекси або низькоспінові плоскоквдратні. Будова та відповідно властивості одержуваних комплексів залежать від умов синтезу, зокрема наявності донорних молекул піридину, спирту, води. Описані як мономерні, так і тримерні β -дикарбонільні сполуки, класичні приклади – ацетиацетонат та дипівалоілметанат Ni(II). Перший має тримерну будову у кристалічному стані та мономерну в полярних розчинниках, другий є плоскоквдратним мономером і має рожевий колір як в твердому стані, так і в неполярних розчинниках [1]. Тримерна будова з містковою ОН-групою була встановлена для комплексу з етилацетоацетатом L_5Ni_3OH [2].

За реакцією солі Ni^{2+} з гексилацетоацетатом у водно-спиртовому середовищі із застосуванням водного розчину аміаку для зв'язування HCl, що виділяється в результаті реакції комплексоутворення, отримано новий комплекс. В ІЧ-спектрі витриманого у вакуумі продукту присутні характеристичні для β -дикарбонільних сполук інтенсивні широкі смуги поглинання валентних коливань зв'язаних у хелатному кільці зв'язків C=O та C=C. У високочастотній області спектру присутні смуги валентних коливань зв'язків C-H та вузька смуга, що відповідає містковій ОН-групі (3587 см^{-1}). Характер кривої електронного спектру поглинання у видимій області відповідає октаедричному оточенню центрального атома.

Синтезований комплекс Ni(II) з гексилацетоацетатом, завдяки наявності масивних алкільних замісників, а також особливостям будови, має виключно високу розчинність в неполярних розчинниках, натомість, в диметилсульфоксиді розчиняється тільки при нагріванні при $80\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 15-20 хвилин. Спостерігається феномен ліпофілізації комплексу внаслідок олігомеризації.

Будова комплексу встановлена методом РСА (рис.1).

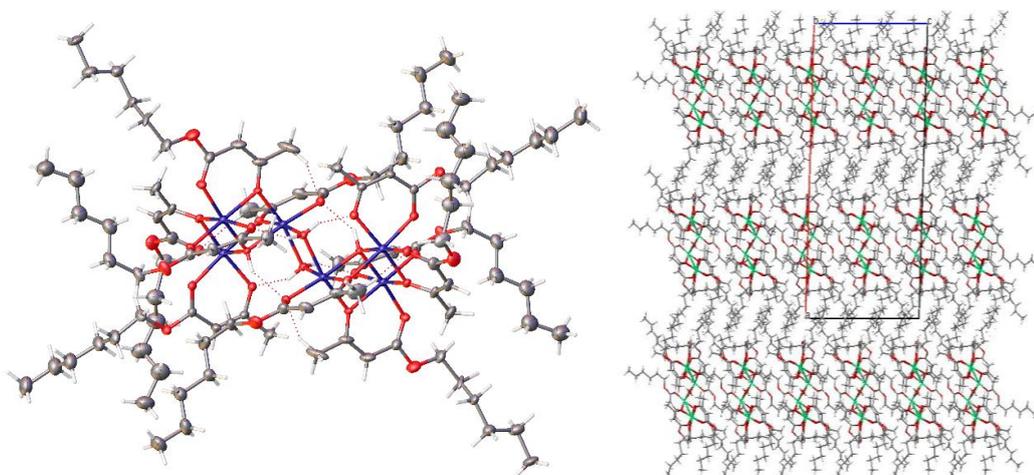


Рис.1. Молекулярна та кристалічна будова комплексу Ni(II) з гексилацетоацетатом.

За даними рентгеноструктурного аналізу комплекс $\text{Ni}_6\text{L}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}_2$ є шестиядерним і знаходиться в спеціальному положенні відносно центру симетрії. Усі атоми Ni в молекулі комплексу перебувають у викривлено-октаедричному оточенні O6. Три симетрично незалежних атома Ni координують п'ять кетоестератних лігандів, містковий μ_3 -гідроксил (зв'язаний, одночасно з трьома металоцентрами), та дві місткові μ_2 -молекули води. В кристалі молекули комплексу $\text{Ni}_6\text{L}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}_2$ за рахунок дисперсійних взаємодій утворюють шари, які паралельні кристалографічним осям *ab*.

Данні елементного аналізу та кріоскопії також свідчать про шестиядерну будову синтезованого комплексу. Кріоскопічні вимірювання в бензолі [3] дали значення молекулярної маси 2194 г/моль (відносна похибка – 3,5 %, розрахована молекулярна маса 2274 г/моль). Аналітичні дані відповідають складу $\text{C}_{100}\text{H}_{176}\text{O}_{34}\text{Ni}_6$.

Спостерігається гарний збіг експериментальної рентгенівської порошкової дифрактограми з теоретичною, яка згенерована на основі даних РСА монокристалу у програмі *Mercury* (рис. 2). Це свідчить про те, що синтезована речовина в порошкоподібній формі зберігає кристалічну структуру, визначену методом РСА.

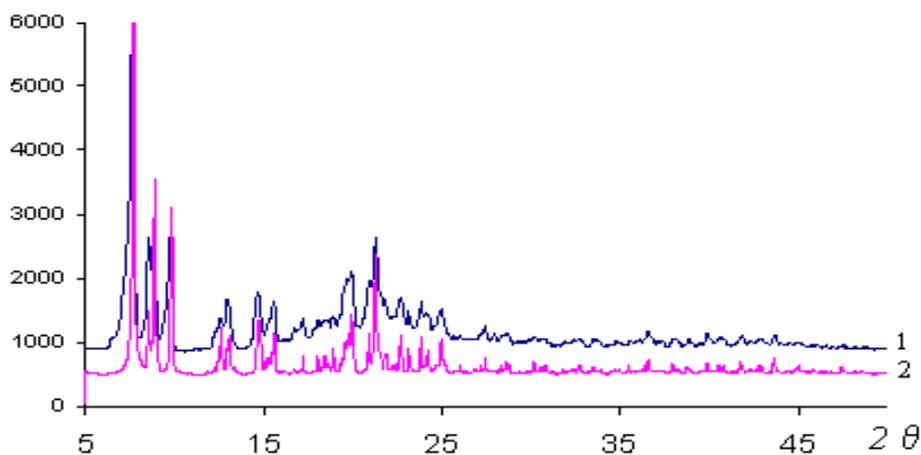


Рис.2. Експериментальна (1) та симульована (2) порошкові рентгенівські дифрактограми комплексу Ni(II) з гексилацетоацетатом.

Синтезований комплекс становить інтерес для фундаментальних досліджень, наприклад, як парамагнетик – для вивчення магнітних явищ на молекулярному рівні. Завдяки своїм структурним особливостям, а також високій розчинності, цей комплекс може бути використаний як цінний проміжний блок у хімічному дизайні новітніх функціональних матеріалів із заданими фізико-хімічними характеристиками. Такі матеріали можуть знайти застосування у молекулярній електроніці, а також у розробці нових магнітних і каталітичних систем.

Список літератури

1. F.A. Cotton, J.P. Fackler. Molecular Association and Electronic Structures of Nickel(II) Chelates. I. Complexes of Pentane-2,4-dione and Some 1,5-Di-substituted Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 2818-2825.
2. R.W. Hay, G. E. R. Hook. The reaction of Nickel(II) ions with ethyl acetoacetate. *Austr. J. Chem.*, 1964, 17, 601-602.
3. V.I. Dzyuba, L.I. Koval. O.O. Shtokvysh, V.I. Pekhnyo. An accessible technique for molecular weight determination by cryoscopy applicable for coordination compounds. *J. Coord. Chem.*, 2024, 77, 409-416.