

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

ФУНКЦІЇ АНІОНІВ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ СКЛАД, БУДОВУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК D,F-МЕТАЛІВ

**Координаційні вузли та координаційні поліедри комплексів
3d-металів з нікотинамідом**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
до практичних занять
для здобувачів третього (PhD) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2026

**УДК 615.356:577.164.3]:54-386(072)
Ф947**

Укладач:

Т. В. Кокшарова, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти.

Рецензенти:

Р. Є. Хома, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Ю. В. Ішков, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, професор кафедри органічної та фармацевтичної хімії.

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 1 від 10 вересня 2025 р.*

Ф947 **Функції** аніонів, що визначають склад, будову та властивості координаційних сполук d,f-металів. Координаційні вузли та координаційні поліедри комплексів 3d-металів з нікотинамідом [Електронний ресурс] : електрон. метод. рек. до практ. занять для здобувачів третього (PhD) рівня вищ. освіти спец. ЕЗ Хімія / уклад. Т. В. Кокшарова. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2026. 38 с. 2,1 МБ.

Методичні рекомендації розроблені для здобувачів третього (PhD) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Функції аніонів, що визначають склад, будову та властивості координаційних сполук d,f-металів» спеціальності ЕЗ Хімія для опанування матеріалу при підготовці до практичних занять.

УДК 615.356:577.164.3]:54-386(072)

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. НІКОТИНАМІДНІ КОМПЛЕКСИ 3D-МЕТАЛІВ	4
1.1. Мідь – нікотинамід	4
1.2. Цинк – нікотинамід	18
1.3. Кобальт – нікотинамід	27
1.4. Нікель – нікотинамід	32
ЛІТЕРАТУРА	37

ВСТУП

Координаційні сполуки d-металів з нікотинамідом становлять великий інтерес у стереохімічному плані як комплекси з амбідентатними лігандами. Молекула нікотинаміду має три потенційні донорні центри: азот піридинового кільця, азот аміногрупи та кисень карбонільної групи. Нікотинамід може взаємодіяти з металом як через піридиновий азот, так і через атом кисню амідогрупи. Такий ліганд може грати роль і монодентатного, і бидентатного (місткового або хелатного), а отже, кристал загалом може мати як молекулярну, так і полімерну будову. Переважно нікотинамід координується монодентатно через гетероатом азоту, а його амідна група бере участь в утворенні водневих зв'язків. Спосіб координації нікотинаміду, природно, залежить від присутності конкуруючих лігандів та їхнього стехіометричного співвідношення. Крім того, наприклад, у сполуках двовалентної міді може здійснюватися конкуренція між лігандами за позицію в основному квадраті поліедра: в екваторіальній площині біпіраміди $4 + 2$ або в основі піраміди $4 + 1$.

1. НІКОТИНАМІДНІ КОМПЛЕКСИ 3d-МЕТАЛІВ

1.1. Мідь – нікотинамід

У комплексі сульфату міді з нікотинамідом $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ сульфат-аніон є містковим лігандом між іонами $\text{Cu}(\text{II})$ у лінійному полімерному ланцюзі. Викривлена октаедрична координація навколо іона $\text{Cu}(\text{II})$ досягається за рахунок двох атомів азоту піридинових кілець нікотинаміду в цис-конформації, двох молекул води та двох атомів кисню двох сульфатних лігандів (рис. 1).

У комплексі форміату міді з нікотинамідом $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ координаційний поліедр атома міді являє собою тетрагональну піраміду: два

атоми азоту піридинових кілець нікотинаміду, два кисні від двох монодентатних форміат-аніонів та кисень води.

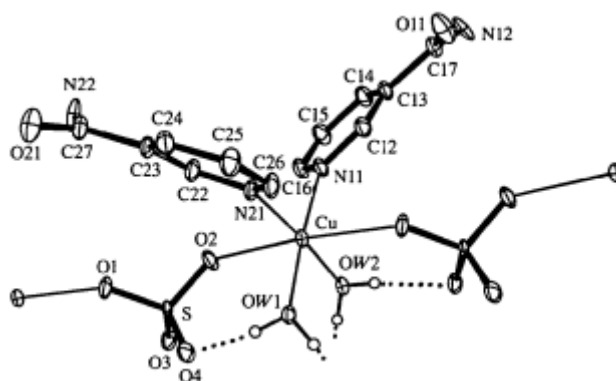


Рис. 1. Частина ланцюжка сполуки $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

РСА комплексів $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ та $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ показав, що обидва складаються з біадерних структурних одиниць з містками тетракарбоксилатного типу («китайський ліхтарик»), однак вони відрізняються способом зв'язування нікотинамідних молекул. Вони зв'язані в апікальних положеннях димерів і зв'язують їх у нескінченний ланцюг у $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ (рис. 2). А у структурі $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ димери залишаються ізольованими (рис. 3). У сполуці $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ молекула нікотинаміду діє як бідентатний містковий ліганд.

У комплексі $[\text{Cu}(\text{NA})(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$ два атоми міді зв'язані, утворюючи димерну молекулу. Чотири бідентатні ацетатні групи своїми атомами кисню створюють навколо атома міді оточення типу «ліхтарик». Координація міді доповнюється до шести атомами азоту гетероциклу молекули нікотинаміду. Молекули кристалізаційної води, амідні групи нікотинаміду і два координовані атоми кисню ацетатних груп утворюють водневі зв'язки, що поєднують комплекси в димер.

Нікотинамідні комплекси валерату міді мають структури, аналогічні ацетатним.

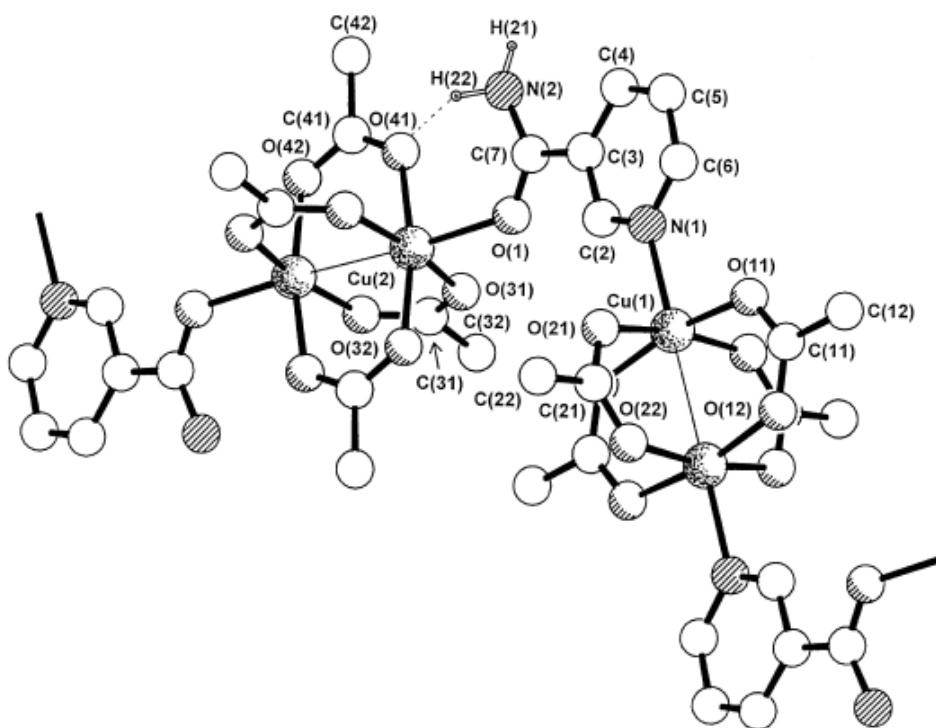


Рис. 2. $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ – полімерна сполука з бідентатно-містковою молекулою нікотинамідом та внутрішньомолекулярним водневим зв'язком

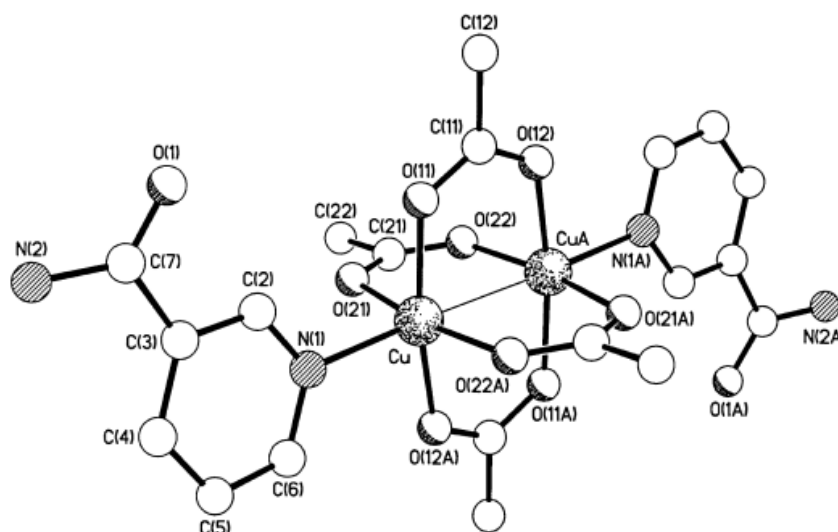


Рис. 3. Молекулярна структура ізолюваного димеру $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$

Структурні одиниці кристалу $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]$ – тетрагонально-біпірамідальні (4+2) комплексні молекули (рис. 4). В екваторіальній площині біпіраміди знаходяться два атоми кисню двох валератних аніонів і два піридинові атоми N двох нікотинамідних лігандів, апікальні вершини зайняті іншими атомами кисню карбоксилатних фрагментів валератних груп на

збільшеній відстані. Таким чином, валератні аніони виконують бідентатну псевдо-біс-хелатну функцію.

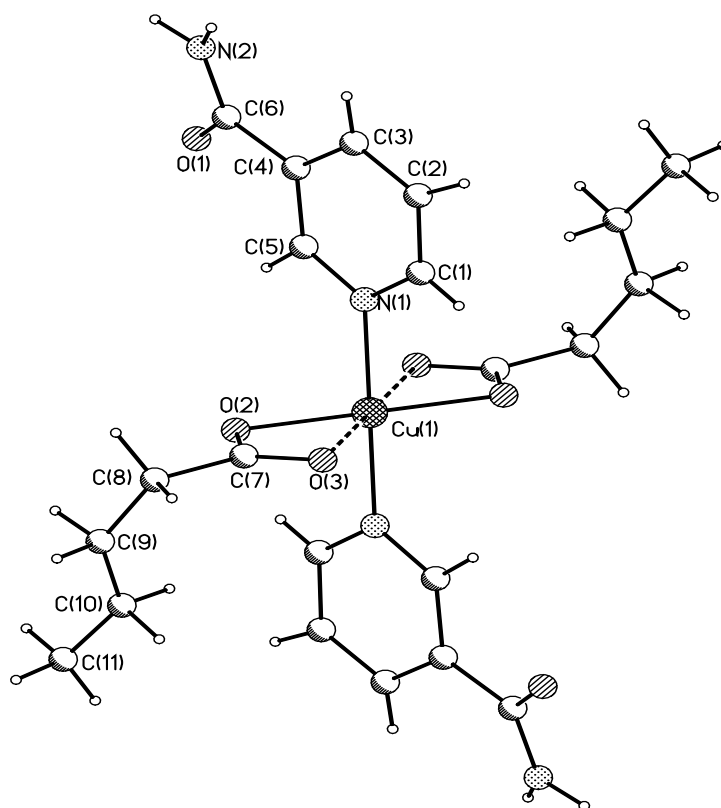


Рис. 4. Будова комплексу $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]$

Кристал $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\mu\text{-Pht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ побудований з нескінченних лінійних ланцюжків (фрагмент ланцюжка показаний на рис. 5), в яких аніони орто-фталевої кислоти виконують роль містків. Дві карбоксильні групи аніону Pht^{2-} координують два різні атоми міді. У координаційну сферу атома Cu входять два піридинові атоми азоту двох нікотинамідних лігандів, що займають цис-позиції, атом кисню молекули води і три атоми кисню двох фталатних аніонів в транс-меридіональній орієнтації. Атом Cu координований атомами кисню однієї карбоксильної гілки ліганду Pht^{2-} на короткій та довгій відстанях, а також атомом кисню другої карбоксильної гілки іншого ліганду Pht^{2-} на проміжній по довжині відстані. Таким чином, ліганд Pht^{2-} виконує тридентатну

псевдохелатно-місткову функцію. Координаційний поліедр атома Cu в кристалі $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\mu\text{-Pht})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ можна описати як асиметричну витягнуту тетрагональну біпіраміду (4 + 1 + 1), в якій в аксіальних позиціях два атоми кисню, а в основі два атоми азоту та два атоми кисню.

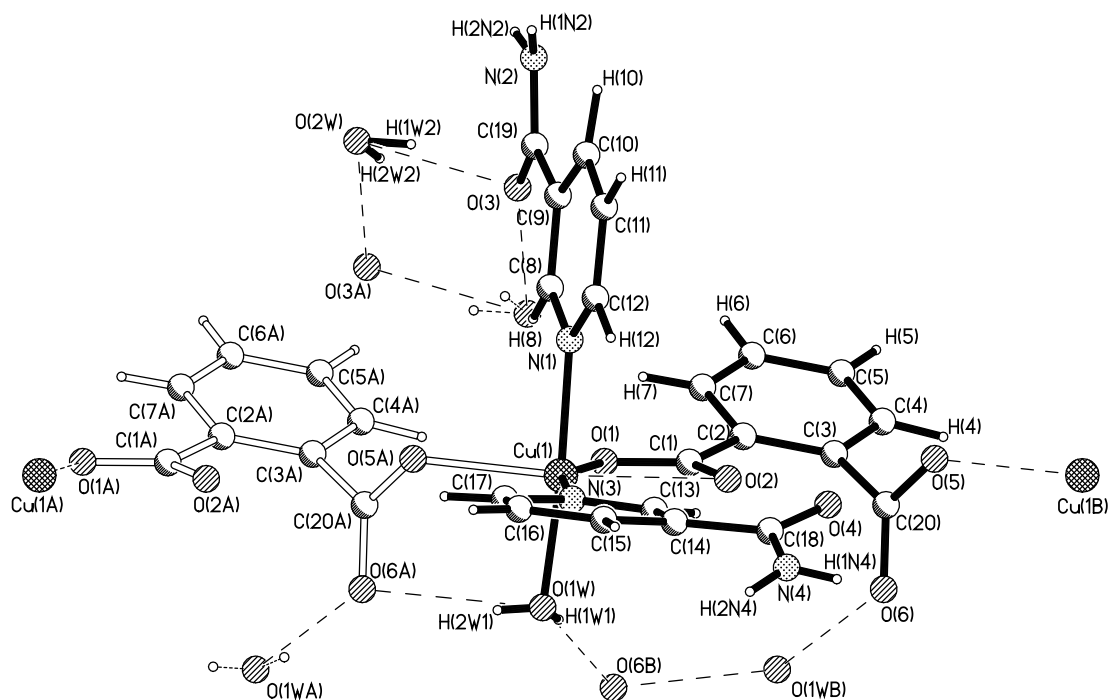


Рис. 5. Структура комплексу $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\mu\text{-Pht})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – фрагмент ланцюжкової молекули з позначеннями атомів (жирними лініями виділено валентні зв'язки у незалежній частині комплексу)

У структурі $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds})$ (рис. 6) атом міді координований двома атомами азоту монодентатного нікотинаміду та чотирма атомами кисню молекул води. Координаційний поліедр міді – тетрагональна (4+2) біпіраміда, витягнута завдяки ефекту Яна-Теллера з атомами кисню води в аксіальних позиціях.

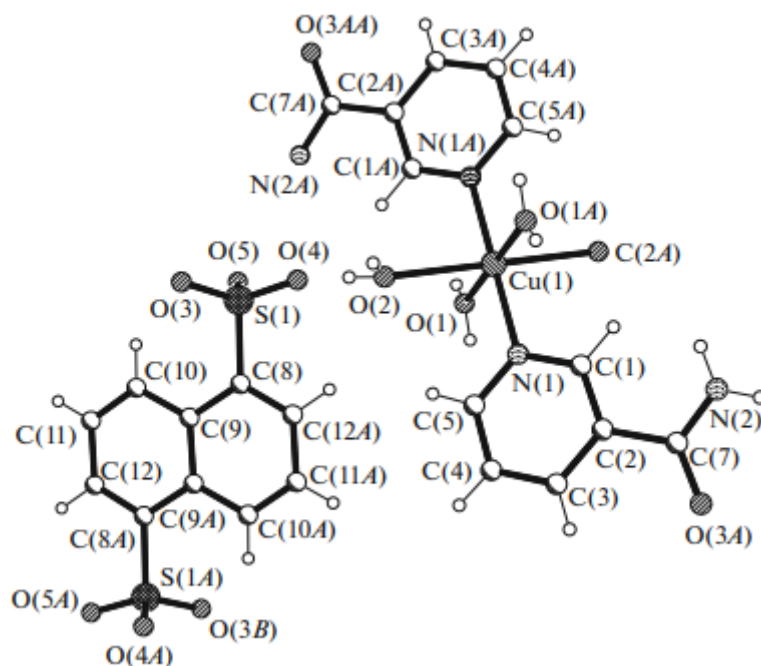


Рис. 6. Структурна одиниця комплексу $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds})$

У комплексі сахаринату міді $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (сахарин – о-сульфобензімід, рис. 7) іон Cu^{2+} в октаедричній конфігурації координований двома монодентатними сахаринато-лігандами в транс-оточенні через депротоновані атоми азоту кільця, двома бідентатними нікотинамідними лігандами (один через азот піридинового кільця, а інший через амідний кисень) і молекулою води, таким чином формуючи витягнуту нікотинамід-місткову структуру (рис. 8).

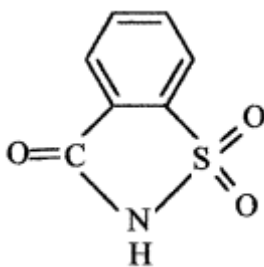


Рис.7. Хімічна структура сахарину

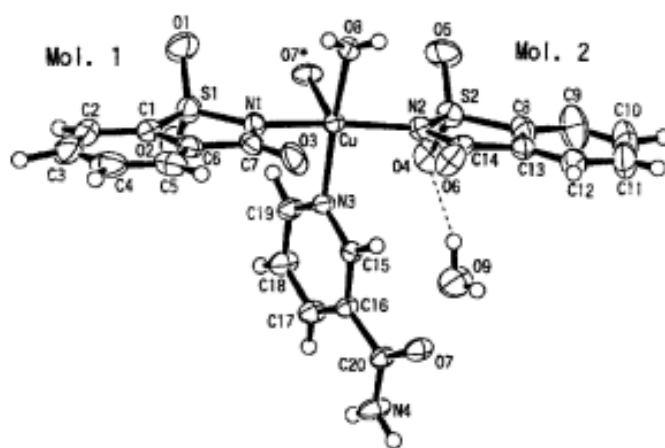


Рис. 8. Молекулярна структура $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$

У саліцилатному комплексі нікотинамід $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HSal})_2]$ викривлена октаедрична координація $\text{Cu}(\text{II})$ утворюється чотирма карбоксильними атомами кисню двох саліцилатних лігандів та двома атомами азоту двох молекул нікотинамід (рис. 9).

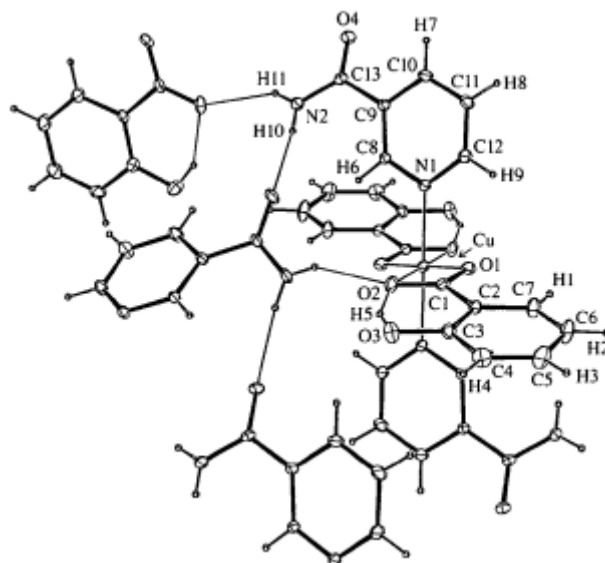


Рис. 9. Структура $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HSal})_2]$

У групі нітробензоато-комплексів з нікотинамідом однаковий склад та дуже схожі структури та властивості були виявлені для комплексів $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) (рис. 10) та $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3) (рис. 11).

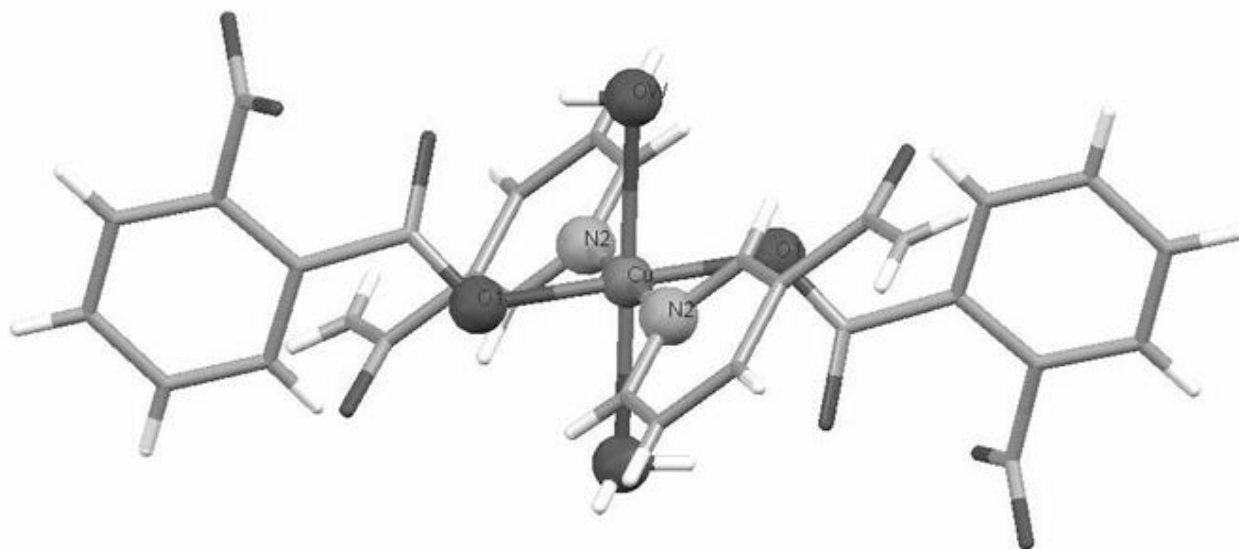


Рис. 10. Структура $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

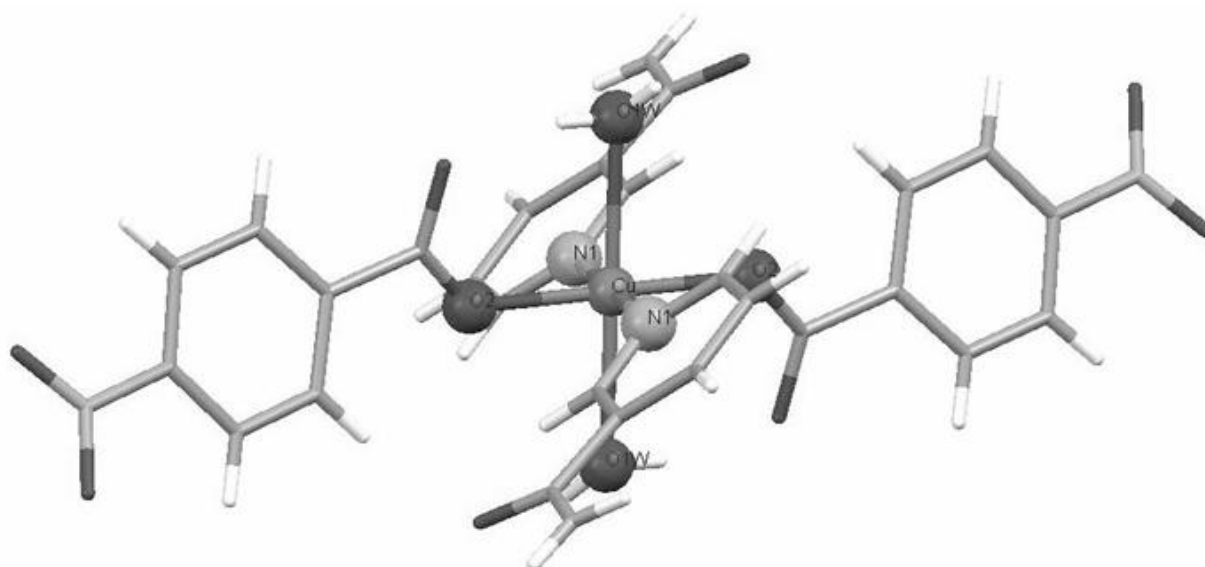


Рис. 11. Структура $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Комплекс $[\text{Cu}(3\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_1(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) (рис. 12) відрізняється від двох попередніх складом, а також структурою координаційних поліедрів. Найбільш вражаючою відмінністю 2 від попередніх є наявність нікотинамід у молярному співвідношенні $\text{Cu}:\text{NA}$ 1:1 у цьому неполімерному та моноядерному комплексі міді(II). Незважаючи на значні експериментальні зусилля для отримання деяких комплексів 3-нітробензоатокуперміді(II) з різним молярним співвідношенням

Cu:NA, комплекс $[\text{Cu}(\text{3-NO}_2\text{bz})_2(\text{nia})_1(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) є єдиним продуктом, який можна отримати з цієї системи.

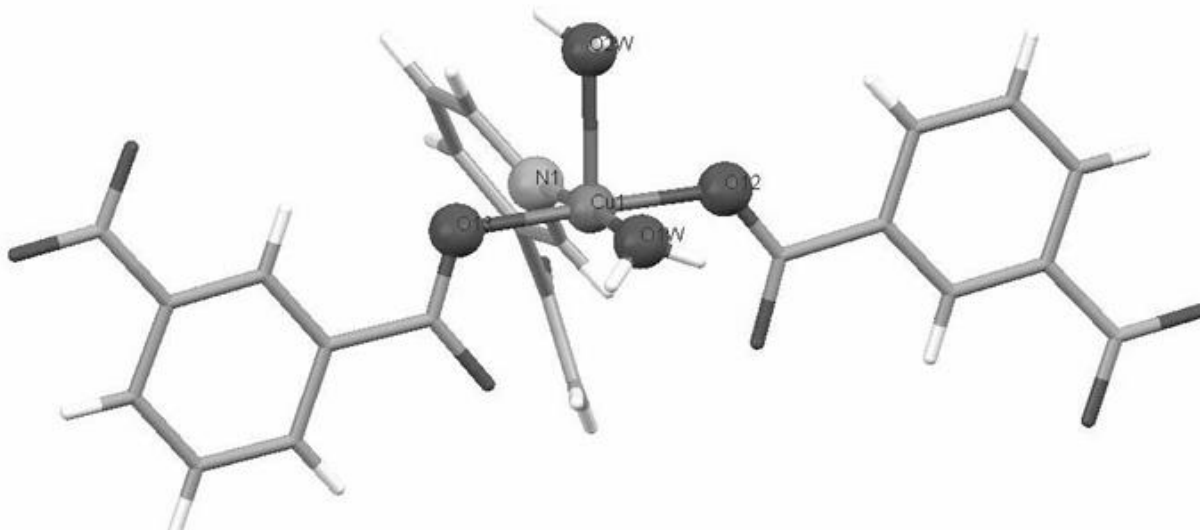


Рис. 12. Структура $[\text{Cu}(\text{3-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_1(\text{H}_2\text{O})_2]$

Комплекс $[\text{Cu}(\text{3,5-(NO}_2)_2\text{bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_1]$ (4) відрізняється від комплексів 1 та 2 лише наявністю молекули розчинника в його координаційному поліедрі міді(II). Існують деякі інші відмінності в супрамолекулярній структурі твердого стану (рис. 13).

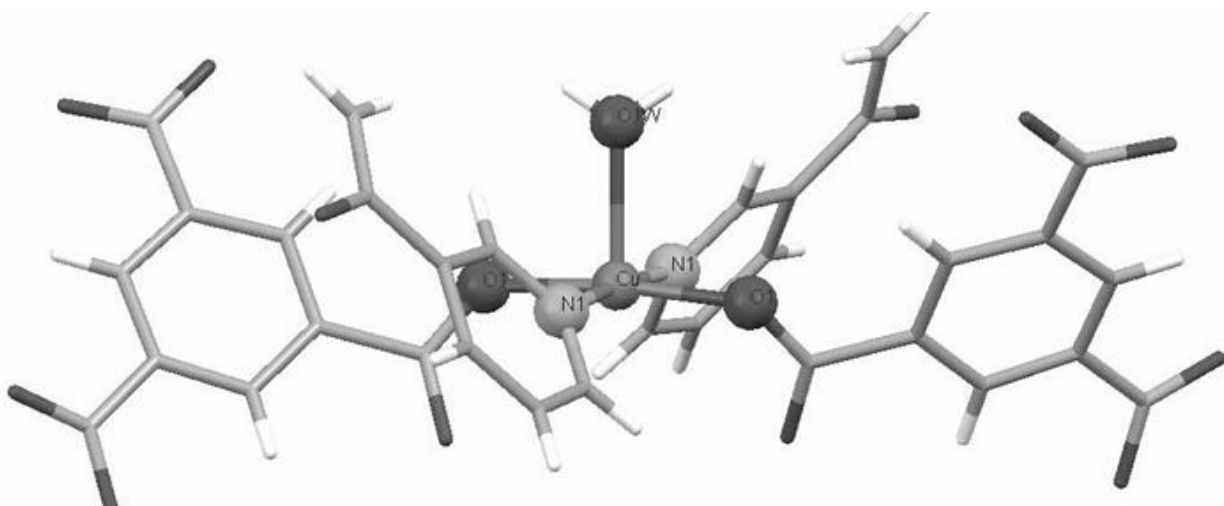
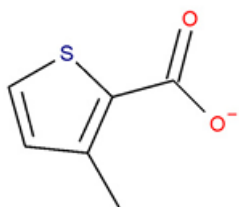
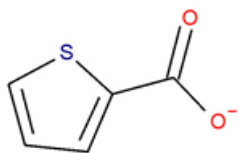


Рис. 13. Структура $[\text{Cu}(\text{3,5-(NO}_2)_2\text{bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_1]$

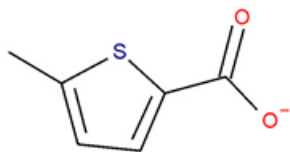
У комплексах з тіофенкарбоксилатами (рис. 14) атом міді(II) в (1) розташований в центрі інверсії та має витягнуту тетрагонально-біпірамідальну координаційну геометрію (4+2). Мідь(II) зв'язана в транс-квадратно-площинному розташуванні з двома атомами азоту двох молекул нікотинаміду та одним атомом кисню карбоксилатної групи з кожного з двох 3-метил-2-тіофенкарбоксилат-аніонів.



3-метил-2-тіофенкарбоксилат (3-Me-2-tpc)



2-тіофенкарбоксилат (2-tpc)



5-метил-2-тіофенкарбоксилат (5-Me-2-tpc)

Рис. 14. Структура тіофенкарбоксилатних аніонів

Кристалічні структури комплексів (2) та (3) дуже схожі. Атоми міді мають тетрагонально-біпірамідальну (4+1+1) координаційну геометрію. Як видно, атоми міді(II) у (2) та (3) утворюють пов'язані у транс-квадратно-площинному розташуванні атомами азоту піридину двох молекул нікотинаміду та одним атомом кисню карбоксилатної групи від кожного з двох аніонів 5-метил-2-тіофенкарбоксилату (2) або 2-тіофенкарбоксилату (3) (рис. 15).

Кристалічна структура комплексу (4) складається з двох кристалографічно незалежних молекул $[\text{Cu}(\text{5-Me-2-tpc})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (рис. 16). Атоми міді(II) (Cu1 та Cu2) в обох молекулах шестикоординовані (4+1+1). У той час як один 5-метил-2-тіофенкарбоксилатний аніон асиметрично хелатований через обидва

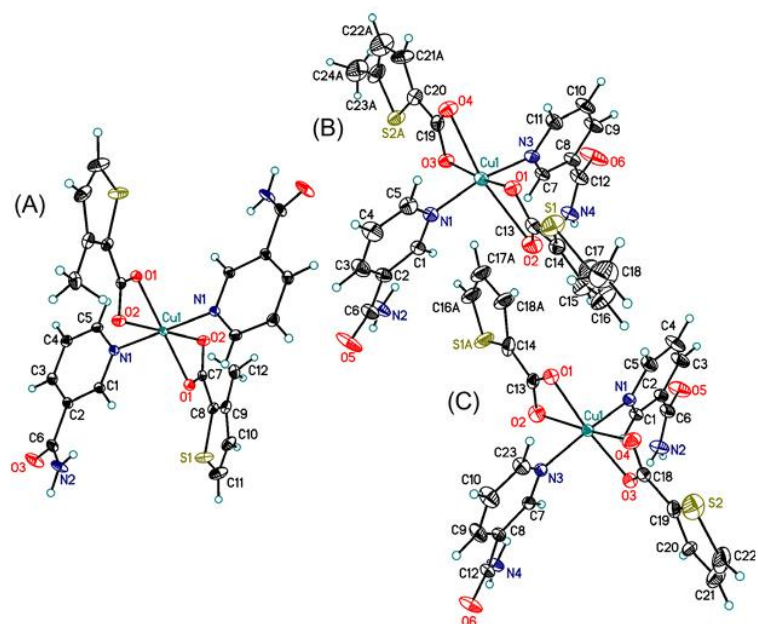


Рис. 15. Молекулярна геометрія та теплові еліпсоїди для 1–3: (A)[Cu(3-Me-2-tpc)₂(NA)₂](1), (B)[Cu(5-Me-2-tpc)₂(NA)₂](2); (C)[Cu(2-tpc)₂(NA)₂](3)

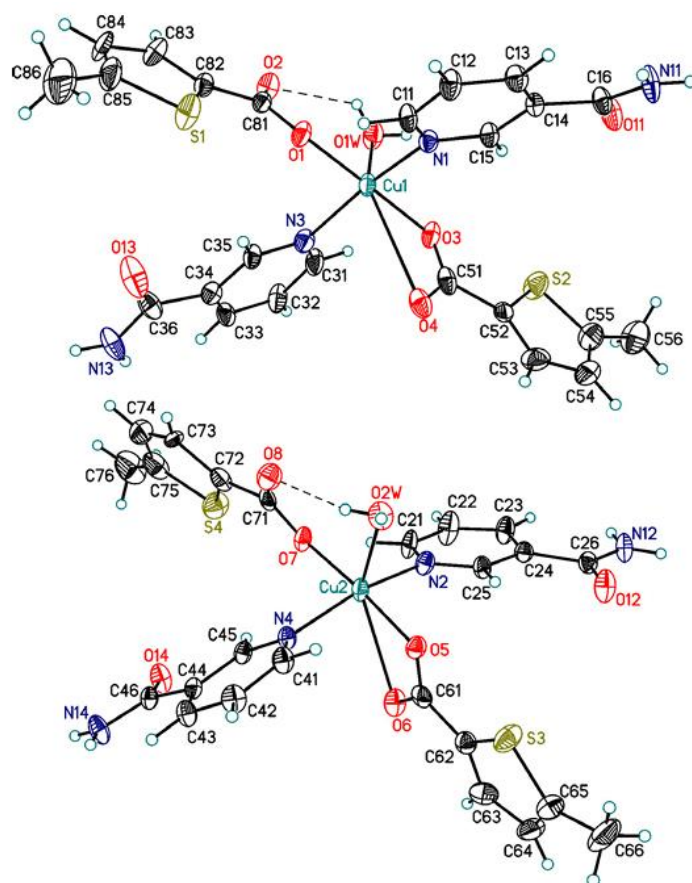


Рис. 16. Молекулярна геометрія та теплові еліпсоїди для [Cu(5-Me-2-tpc)₂(NA)₂(H₂O)] (4)

атоми кисню карбоксилатної групи, інший аніон є монодентатним. Два атоми азоту піридинових кілець нікотинамідних лігандів з молекулою води утворюють сильно викривлені несиметричні тетрагональні біпіраміди.

Ізоструктурні нікотинамідні комплекси Cu, Co, Zn, Mn з ацесульфамом (AS) (рис. 17) складу $[M(NA)_2(H_2O)_4](AS)_2$ є сполуками сольового типу, і вони мають два моля нікотинамідних лігандів з монодентатною координацією з металевим центром за допомогою атомів азоту піридину, чотири моля аквалігандів у координаційній сфері та два моля аніонних ацесульфаматних лігандів, розташованих поза координаційною одиницею як протиіон. Катіонні атоми металу(II) у комплексах мають октаедричну геометрію (рис. 18).

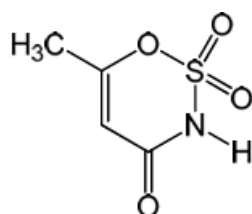


Рис. 17. Структура ацесульфаму

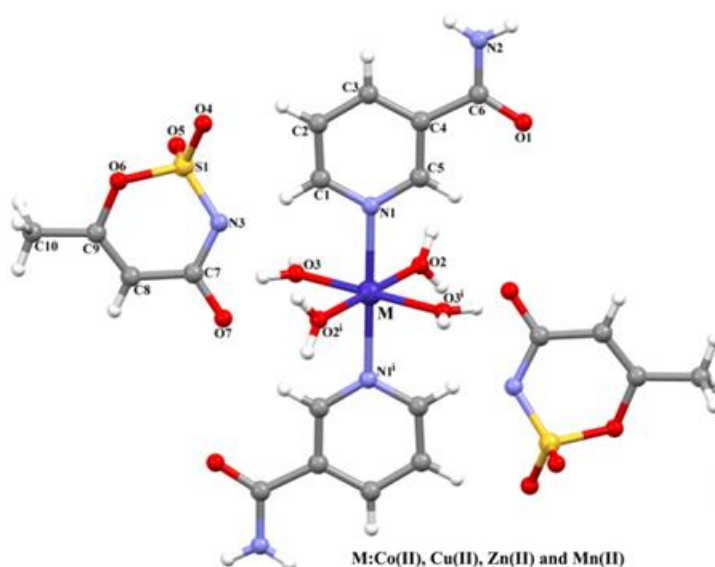


Рис. 18. Структура нікотинамід-ацесульфаматних комплексів

У табл. 1 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах міді з нікотинамідом.

Таблиця 1

Стереохімія з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Cu–N, нм	Cu–O, нм
$[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Викривлений октаедр (цис)	0,2016; 0,2018	0,2418; 0,2421 (SO_4^{2-}); 0,1986; 0,1989 (H_2O)
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Тетрагональна піраміда	0,2031	0,1956(HCOO^-), 0,2154 (H_2O)
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$	Октаедр («ліхтарик»)	0,2158	0,2146 (NA), 0,1967-0,1999 (CH_3COO^-)
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$	Викривлений октаедр	0,2172	0,1958-0,1993
$[\text{Cu}(\text{NA})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$	Викривлений октаедр («ліхтарик»)	0,2168	0,1979 (ср.)
$[\text{Cu}(\text{NA})(\text{Val})_2]_2$	Тетрагональна піраміда	0,2190	0,1969
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]$	Тетрагональна біпіраміда (4+2)	0,2006	0,1973; 0,2506
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\mu\text{-Pht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональна біпіраміда (4+1+1)	0,2001; 0,2045	0,1964; 0,2235; 0,2587(Pht); 0,2014 (H_2O)
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds})$	Тетрагональна біпіраміда (4+2)	0,2007	0,1966; 0,2405

$[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	Октаедр	0,2026; 0,2019 (sach); 0,1999 (NA)	0,1978; 0,2316
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HSal})_2]$	Викривлений октаедр	0,2022	0,1928; 0,2766
$[\text{Cu}(3\text{-Me-2-tpc})_2(\text{NA})_2]$ (1)	Тетрагональна біпірамида (4+2)	0,2001	0,1985
$[\text{Cu}(5\text{-Me-2-tpc})_2(\text{NA})_2]$ (2)	Тетрагональна біпірамида (4+2)	0,1993; 0,2000	0,1959
$[\text{Cu}(2\text{-tpc})_2(\text{NA})_2]$ (3)	Тетрагональна біпірамида (4+2)	0,1998; 2002	0,2017
$[\text{Cu}(5\text{-Me-2-tpc})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (4)	Тетрагональна біпірамида	Cu1- 0,2044; 0,2046	0,1932; 0,1946
		Cu2 – 0,2042; 0,2054	0,1962; 0,1999
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{AS})_2$	Октаедр	0,20550	

1.2. Цинк – нікотинамід

У комплексах $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{Br}_2]$ та $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{I}_2]$ атоми цинку координовані двома галогенідними (Cl, Br, I відповідно) лігандами та двома атомами азоту нікотинамідних лігандів у викривлено-тетраедричному оточенні (рис. 19).

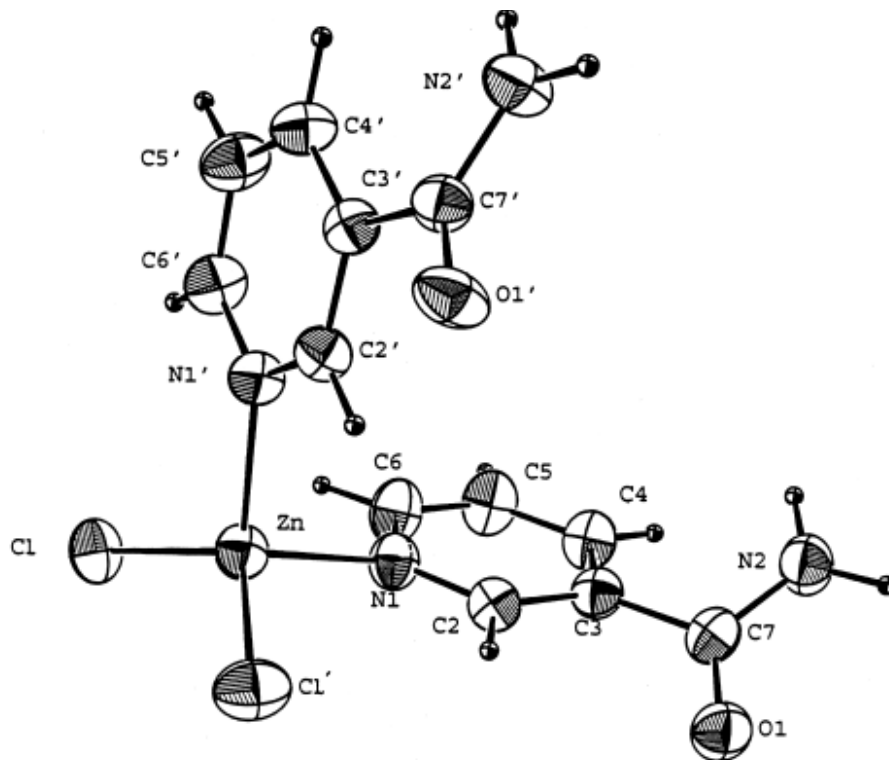


Рис. 19. Структура $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{Cl}_2]$

У мономерному комплексі $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ іон цинку шестикоординаційний за рахунок двох атомів азоту піридинового кільця та чотирьох атомів кисню води зі злегка викривленим октаедричним оточенням (рис. 20).

У комплексі $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{NCS})_2]$ центральний атом знаходиться у викривлено-тетраедричному оточенні з чотирьох атомів азоту (по два від нікотинамідів та по два від тіоціанат-аніону) (рис. 21).

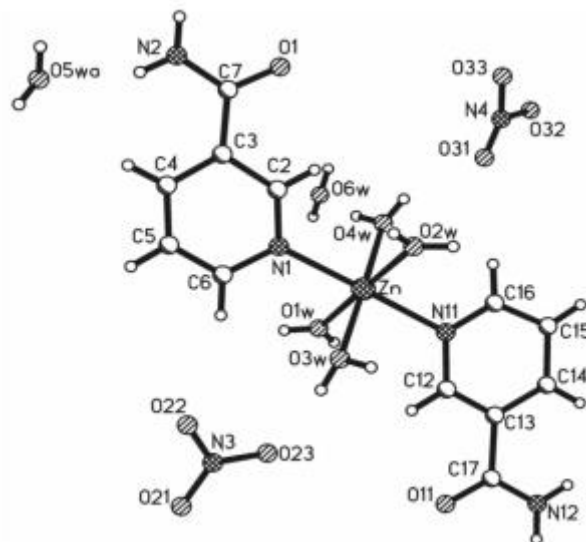


Рис. 20. Структура $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

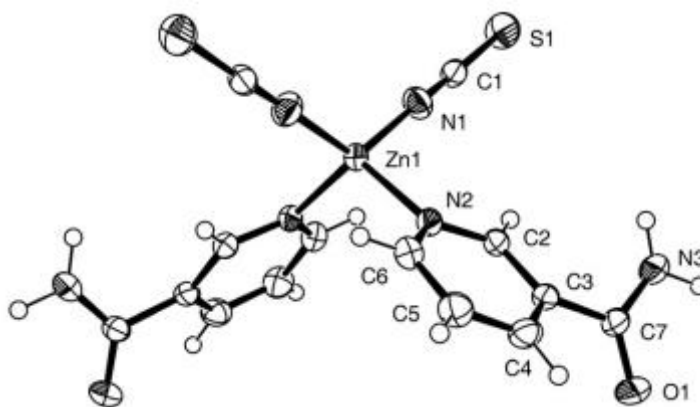


Рис. 21. Структурна одиниця комплексу $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{NCS})_2]$

У комплексі пропіонату цинку $[\text{Zn}_2(\text{NA})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4]$ бідентатно-місткові пропіонатні ліганди зв'язують два атоми цинку, утворюючи димерний комплекс.

Координаційне оточення кожного атома цинку тригонально-біпірамідальне. Монодентатний пропіонат-аніон доповнює тригональну площину в основі, а два монодентатні нікотинамідні ліганди займають апікальні позиції координаційної сфери кожного атома цинку (рис. 22).

карбоксилатні групи (рис. 25). Ланцюжки 1-D зв'язуються в ансамблі з утворенням 3D-сіток сильними водневими зв'язками N–H···O та OW–H···O.

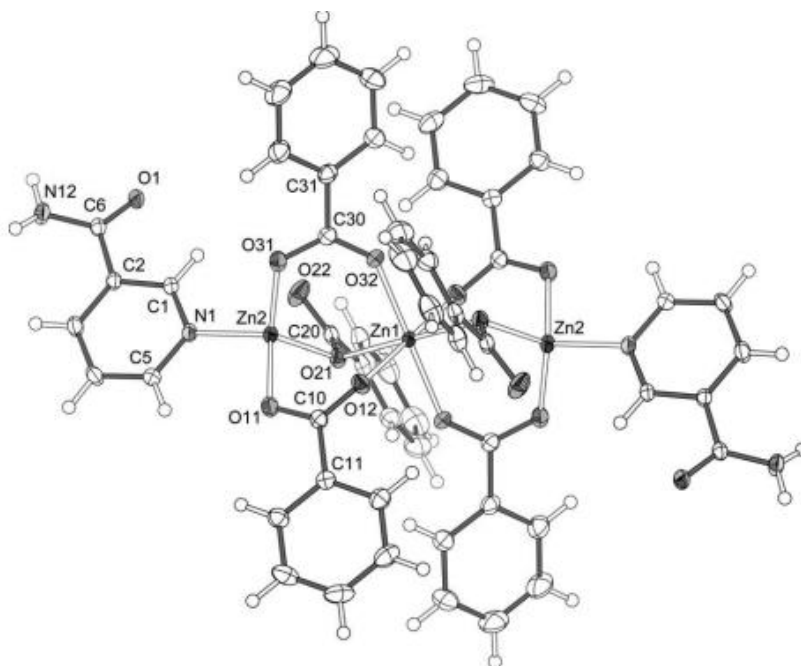


Рис. 23. Структура комплексу $[Zn_3(NA)_2(Benz)_6]$

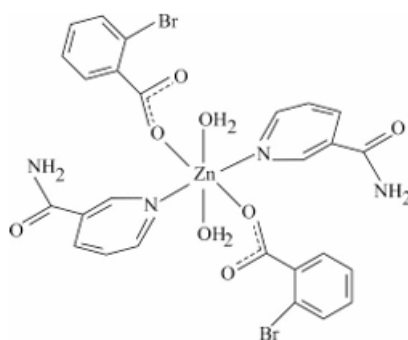


Рис. 24. Структура комплексу 2-дібромобензоату цинку з нікотинамідом

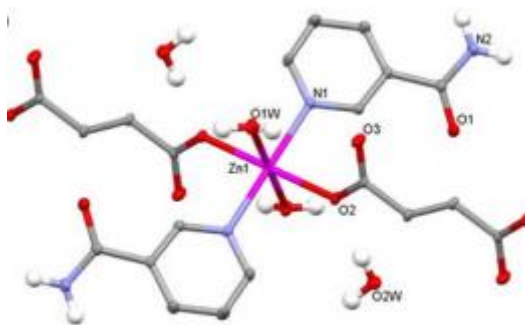


Рис. 25. Структурна одиниця комплексу $\{[Zn(\mu\text{-Suc})(H_2O)_2(NA)_2]\cdot 2H_2O\}_n$

У комплексі п-гідроксициннамату цинку координаційна сфера атома цинку складена двома атомами кисню двох молекул води, атомом азоту нікотинаміду та трьома атомами кисню двох п-гідроксициннаматних лігандів. Перший п-гідроксициннаматний монодентатний ліганд (Zn-O 0,2009 нм) з другим некоординованим карбоксилатним киснем на набагато більшій відстані (Zn-O 0,3362 нм). У другому п-гідроксициннаматному ліганді один карбоксилатний кисень координований до атома цинку (0,2099 нм), тоді як інший карбоксилатний кисень напівкоординований ($\text{Zn}\cdots\text{O} = 0,2549$ нм). Ця напівкоординація доповнює координаційний поліедр до октаедра, хоча октаедр досить викривлений (рис. 26).

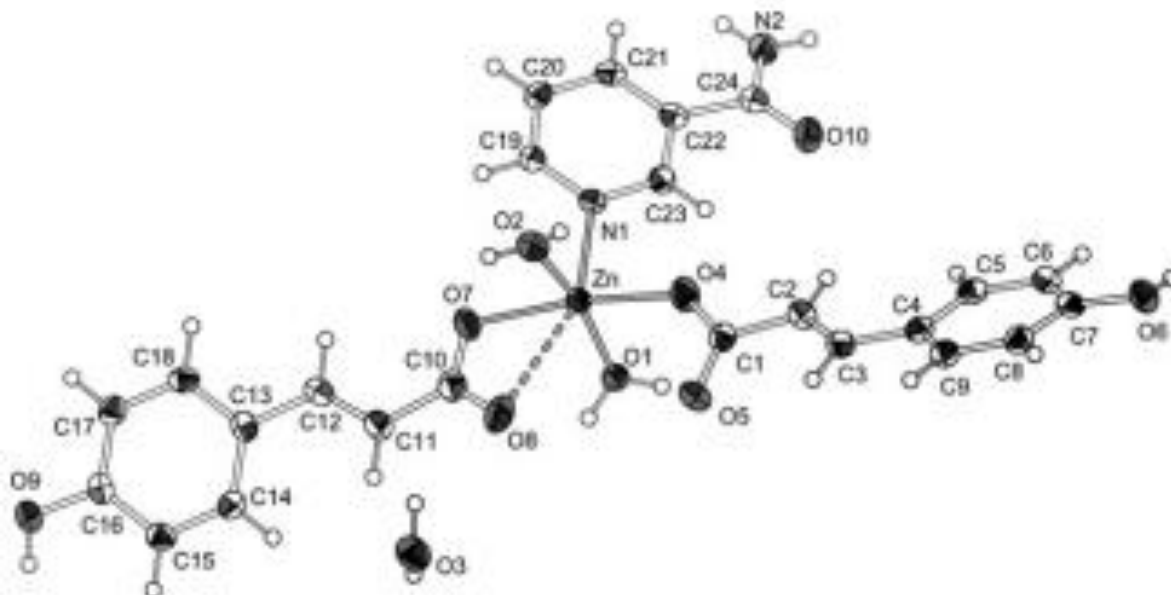


Рис. 26. Структура комплексу $[\text{Zn}(\text{NA})(\text{p-HO-cinn})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

В ізоструктурних комплексах солей цинку та нікелю з аніоном дифенової кислоти (рис. 27) кожен іон $\text{M}(\text{II})$ координований двома атомами азоту двох різних піридинових кілець в аксіальних позиціях та чотирма атомами кисню від аквалігандів в екваторіальних. Координаційна геометрія навколо іона $\text{M}(\text{II})$ може бути описана як викривлено-октаедрична (рис. 28).

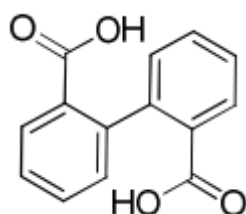


Рис. 27. Структура дифенової кислоти ([1,1'-біфеніл]-2,2'-дикарбонова кислота)

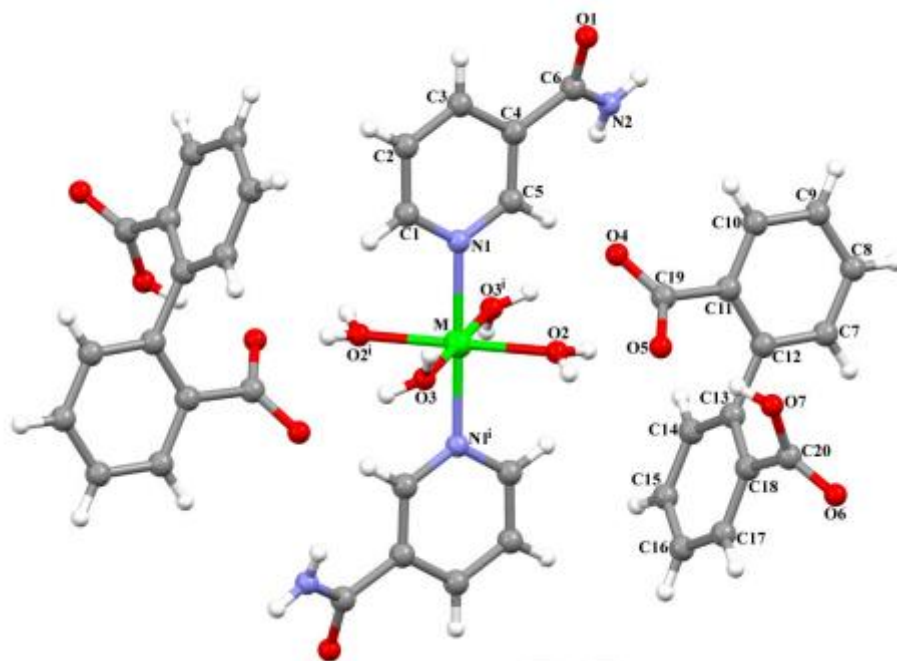


Рис. 28. Молекулярна структура комплексів $[M(NA)_2(H_2O)_4](diphen)_2$ ($M = Co, Zn$)

Сполука саліцилату цинку складу 1 : 1 містить один нікотинамід, три молекули води і по одному аніону саліцилової кислоти у внутрішній та зовнішній сферах. Координаційний поліедр – викривлена тригональна біпіраміда (КЧ 5) (рис. 29).

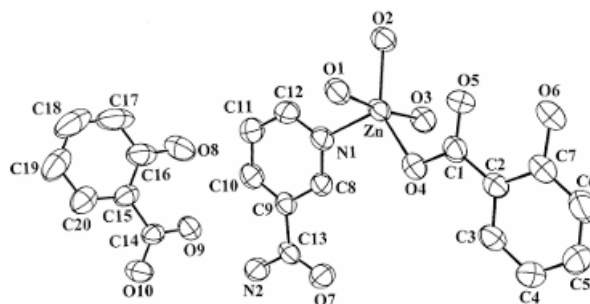


Рис. 29. Структура $[Zn(NA)(H_2O)_3(HSal)]((HSal))$

Стереохімія комплексів цинку з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Zn–N, нм	Zn–X, нм
[Zn(NA) ₂ Cl ₂]	Викривлений тетраедр	0,2058; 0,2057	0,2221; 0,2209 (X = Cl)
[Zn(NA) ₂ Br ₂]	Викривлений тетраедр	0,2065	0,23592 (X = Br)
[Zn(NA) ₂ I ₂]	Викривлений тетраедр	0,2059	0,25515 (X = I)
[Zn(NA) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Викривлений октаедр	0,2122; 0,2157	0,2083-0,2108 (X = O)
[Zn(NA) ₂ (NCS) ₂]	Викривлений тетраедр	0,2033 (NA); 0,1928 (NCS ⁻)	
[Zn ₂ (NA) ₄ (C ₃ H ₅ O ₂) ₄]	Тригональна біпіраміда	0,2192; 0,2174	0,2072 (X = O)
[Zn ₃ (NA) ₂ (Benz) ₆]	Zn1 - октаедр		0,2050-0,2201 (X = O)
	Zn2 - тетраедр	0,2023	0,1933-0,1996
[Zn(2Br-Benz) ₂ (NA) ₂ (H ₂ O) ₂]	Викривлений октаедр	0,21124	0,21182; 0,21647
{[Zn(μ-Suc)(H ₂ O) ₂ (NA) ₂]·2H ₂ O} _n	Октаедр	0,21802	0,2091 (X = O Suc); 0,21353 (X = Ow)
[Zn(NA)(p-HO-cinn) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O	Викривлений октаедр	0,2083	0,2009; 0,2099; 0,2549 (X = O cinn); 0,2091; 0,2064 (X = Ow)
[Zn(NA) ₂ (H ₂ O) ₄](diphen)	Викривлений октаедр	0,21032	0,20490; 0,20688 (X = O)

$[\text{Zn}(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HSal})](\text{HSal})$	Викривлена тригональна біпіраміда	0,2089	0,1986 (X = O Sal); 0,2006-0,2113 (X = Ow)
$[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Sal})_2]$ $[\text{Zn}(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Sal})]_2(\text{Sal})_2$	Zn1 – викривлений октаедр Zn2 – КЧ 5		

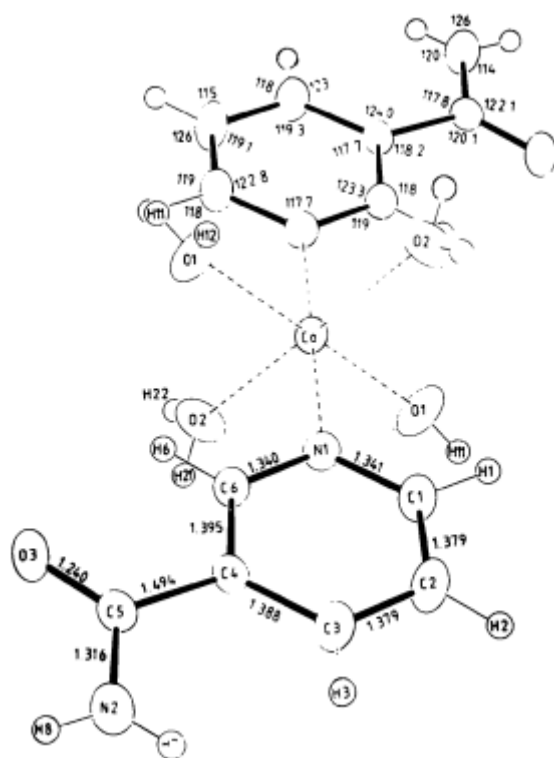
1.3. Кобальт – нікотинамід

Структура сполуки $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ складається з катіонів транс-тетрааквабіс(нікотинамід)кобальт(II), хлорид-аніонів та молекул води, що утворюють тривимірну сітку (рис. 31). Водневі зв'язки зумовлюють будову структури. Атом кобальту знаходиться у центрі викривленого октаедра з чотирма молекулами води в екваторіальних позиціях. Нікотинамідні молекули координовані до кобальту через атоми азоту піридинових кілець, що приймають заслінну конфігурацію.

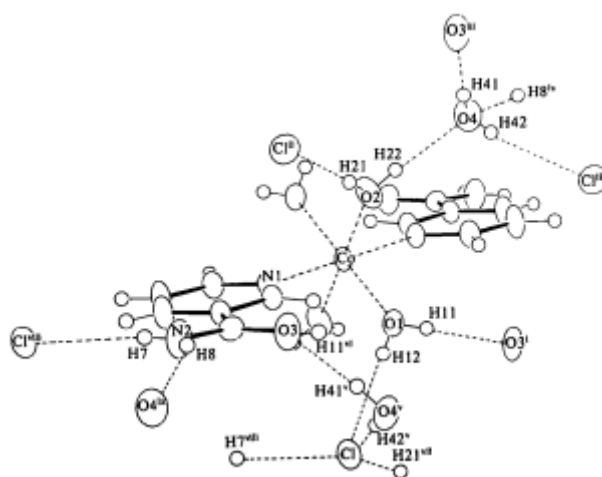
В елементарній комірці структури $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ містяться димерні комплекси, в яких атоми Co об'єднані потрійними містками – атомами кисню двох бідентатно-місткових валератних аніонів та молекули H_2O . Крім того, в оточення кожного атома Co входять два піридинові атоми азоту від двох нікотинамідних лігандів і атом кисню монодентатно координованого валератного ліганду. Координовані атоми створюють навколо кожного із центральних атомів октаедричне оточення (рис. 32).

Комплекс сукцинату кобальту з нікотинамідом $\{[\text{Co}(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ізоструктурний аналогічному комплексу цинку.

Сполука $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pht}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ побудована за катіон-аніонним типом (рис. 33). В елементарній комірці містяться катіони $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, аніони $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]^{2-}$ та молекули кристалізаційної води, об'єднані водневими зв'язками. Атом Co знаходиться в злегка викривленому трансоктаедричному оточенні з двох атомів азоту нікотинамідів і чотирьох атомів кисню молекул води. Координація нікотинамідних лігандів, як завжди, монодентатна через піридиновий атом азоту.



а)



б)

Рис. 31. Структура $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: а – комплексний катіон, б – молекула

У комплексі $[\text{Co}(\text{NA})(\text{Dpc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Dpc – дипіколінат або піридин-2,6-дикарбоксилат) іон кобальту(II) зв'язаний з дипіколінат-аніоном через піридиновий азот і один атом кисню кожної карбоксильної групи, два аква-ліганди та піридиновий азот нікотинаміду, утворюючи викривлену октаедричну геометрію (рис. 34).

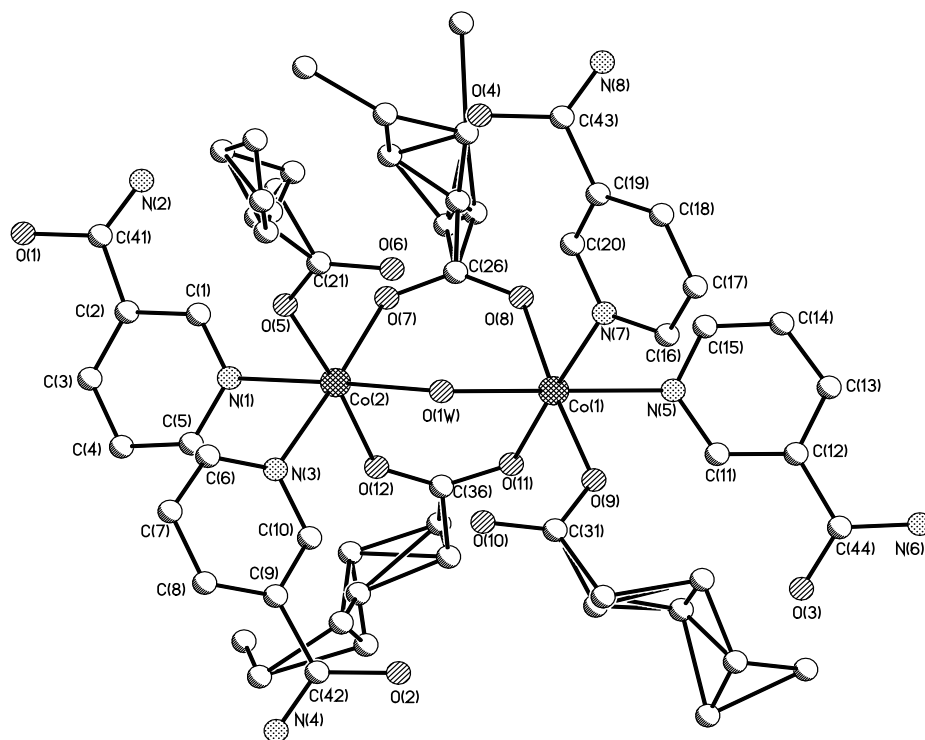


Рис. 32. Будова димерного комплексу $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

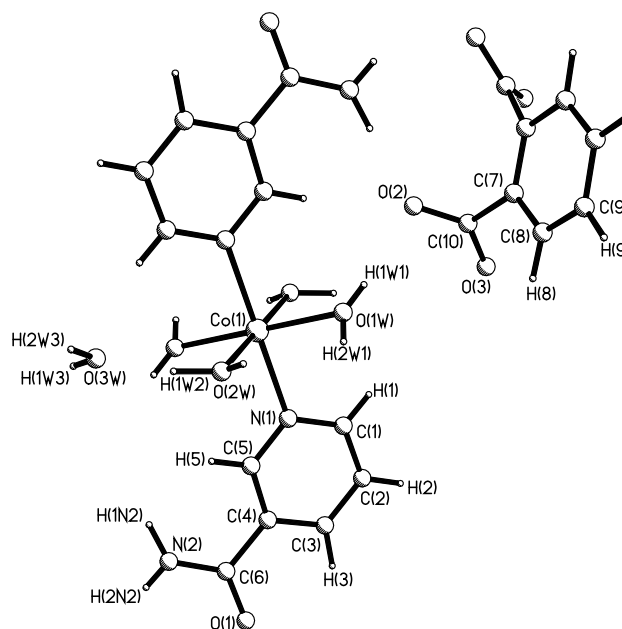


Рис. 33. Структурні компоненти кристалу $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pht}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

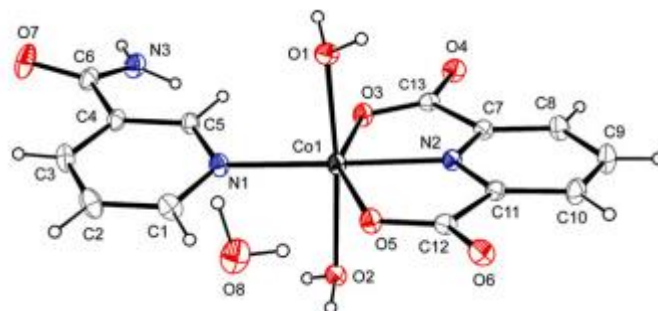


Рис. 34. Молекулярна структура $[\text{Co}(\text{NA})(\text{Dps})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

У табл. 3 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах кобальту з нікотинамідом.

Сtereoхімія комплексів кобальту з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Co–N, нм	Co–O, нм
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр (транс)	0,2156	0,2087; 0,2088
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр (транс)	0,2137-0,2200	0,2002-0,2176
$\{[\text{Co}(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Октаедр	0,21674	0,20864 (X = O Suc); 0,21157 (X = Ow)
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pht}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр (транс)	0,2159	0,2115; 0,2090
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{diphen})$	Викривлений октаедр	0,21556	0,20722; 0,21004
$[\text{Co}(\text{NA})(\text{Dpc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр	0,2087 (NA); 0,2026 (Dpc)	0,2092-0,2208
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$	Октаедр	0,2160	0,2066; 0,2141

1.4. Нікель – нікотинамід

У сполуці $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NA})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплексний катіон має мономерну псевдооктаедричну конфігурацію навколо $\text{Ni}(\text{II})$. Базальна площина містить чотири атоми кисню координованих молекул води, а аксіальні позиції зайняті гетероциклічними атомами азоту двох нікотинамідних лігандів. Дві інші молекули води не координовані (рис. 35).

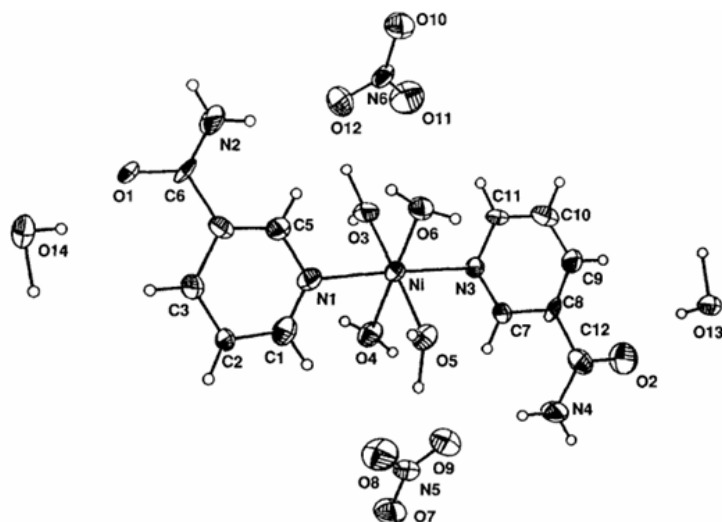


Рис. 35. Структура $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NA})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристали $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ побудовані з октаедричних молекулярних комплексів (рис. 36). Атом Ni координований двома атомами O бензоат-аніонів, двома атомами N молекул нікотинаміду, координованих монодентатно, і двома атомами O молекул H_2O . Молекула води утворює внутрішньомолекулярний зв'язок з некоординованим атомом $\text{O}(3)$ бензоат-аніону, який замикає шестичленний H -гетероцикл.

Комплекс сукцинату нікелю $\{[\text{Ni}(\text{NA})_2(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}\}_n$ є 1D-координаційним полімером, в якому іон $\text{Ni}(\text{II})$ знаходиться в октаедричній геометрії з двома сукцинатними, двома нікотинамідними та двома аква-лігандами. Нікотинамід зв'язаний через азот, тоді як сукцинатний ліганд зв'язує містками металеві центри через карбоксилатні групи (рис. 37).

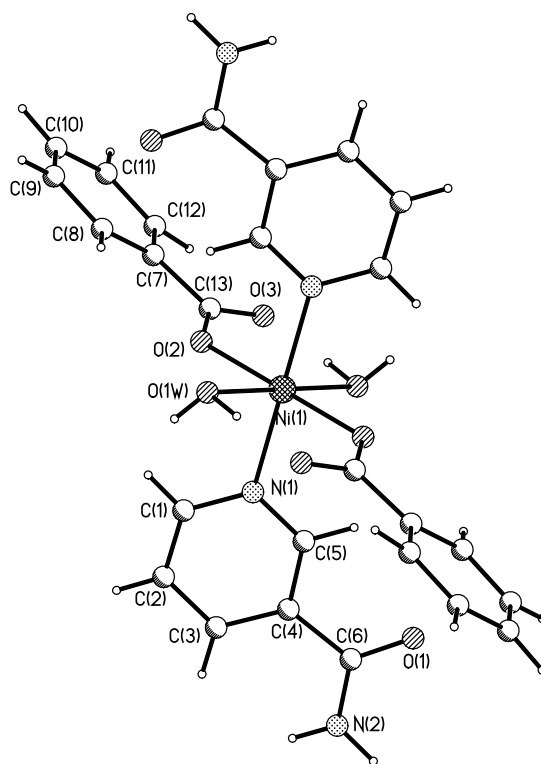


Рис. 36. Будова комплексу $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

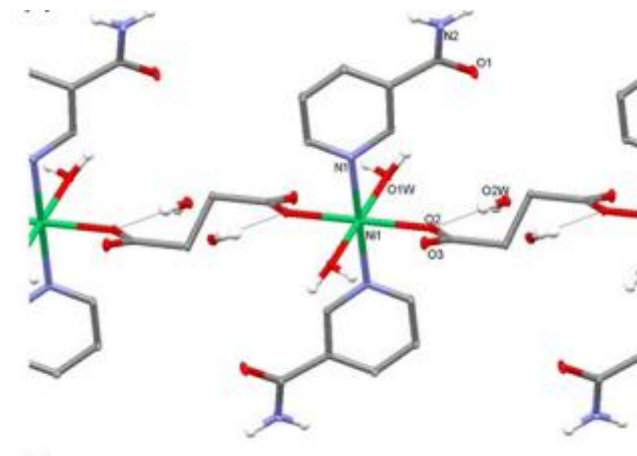
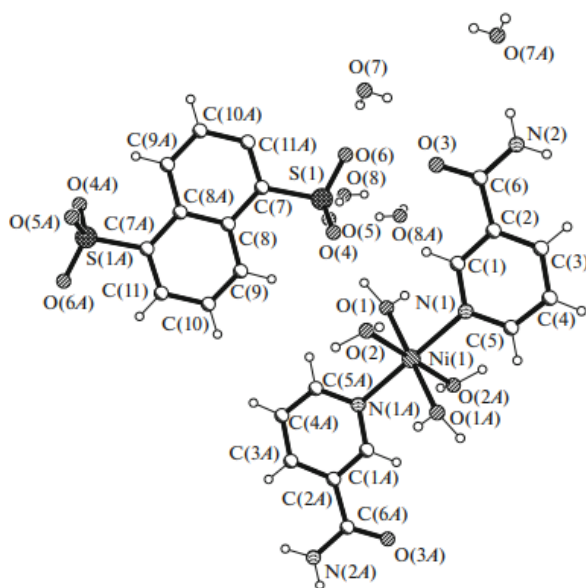


Рис. 37. Фрагмент одновимірного ланцюга $\{[\text{Ni}(\text{NA})_2(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}\}_n$

У комплексі $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ атом нікелю координований двома атомами азоту двох монодентатних молекул нікотинамідю та чотирма атомами кисню молекул води. Координаційний поліедр нікелю – трохи викривлений октаедр (рис. 39).



34

У комплексі $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$, ізоструктурному відповідному комплексу кобальту, октаедрично оточений атом металу координується двома монодентатними нікотинамідними лігандами через азот кільця і чотирма молекулами води з утворенням дискретних структурних одиниць $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, який захоплює зверху та знизу два сахаринатних іони, кожен через три водневі зв'язки: два водневі зв'язки між двома аква-лігандами та азотом кільця та карбонільним атомом кисню та один між амідним азотом нікотинамідного ліганду та карбонільним киснем (рис. 40).

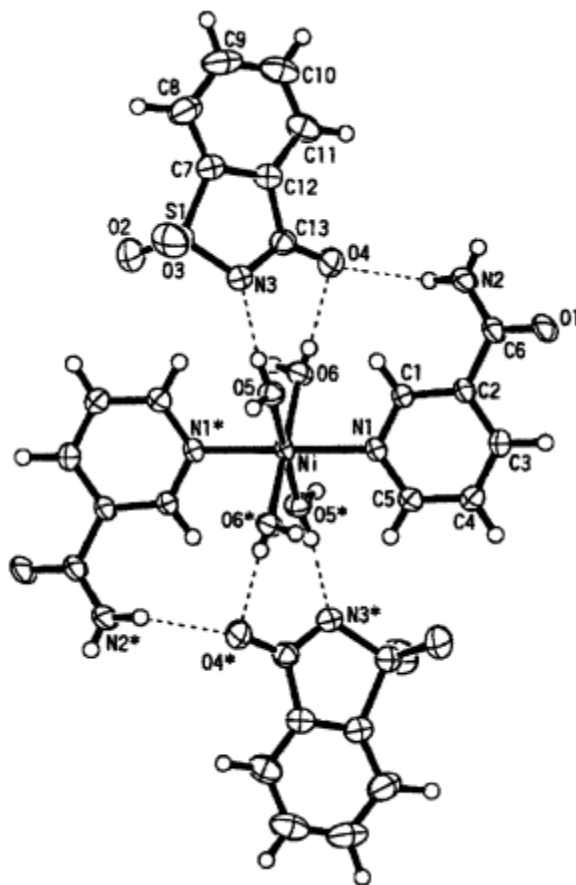


Рис. 40. Молекулярна структура $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$

Структура нікотинамідного комплексу нікелю з аніоном дифенової кислоти аналогічна структурам подібних комплексів кобальту та цинку (рис. 28).

У табл. 4 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах нікелю з нікотинамідом.

Сtereoхімія комплексів нікелю з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Ni–N, нм	Ni–O, нм
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NA})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Псевдооктаедр	0,2084; 0,2103	0,2042-0,2164
$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Октаедр	0,2091	0,2066(Benz ⁻); 0,2110(H ₂ O)
$\{[\text{Ni}(\text{NA})_2(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Октаедр	0,21128	0,20645(Suc ²⁻); 0,20862(H ₂ O)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NA})_2](\text{Fum}) \cdot (\text{H}_2\text{Fum})$	Октаедр	0,21199	0,20519; 0,20594
$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр	0,2123	0,2060; 0,2054
$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$	Октаедр	0,2107	0,2046
$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Hdiphen})_2$	Октаедр	0,21050	0,20516; 0,20673

ЛІТЕРАТУРА

1. Скопенко В. В., Савранський Л. І. Координаційна хімія. Київ : Либідь, 1997. 336 с.
2. Голуб А. М., Скопенко В. В. Основи координаційної хімії. Київ : Вища школа, 1977. 304 с.
3. Скопенко В. В., Зуб В. Я. Координаційна хімія (практикум). К.: Київський університет, 2002.
4. Скопенко В. В., Григорьева В. В. Координационная химия. Киев : Вища школа, 1984. 232 с.
5. Стародуб В. О., Берзеніна О. В., Стародуб Т. М., Штеменко О. В. Хімія координаційних сполук. Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2016. 286 с.
6. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. 2nd edition. Butterworth-Heinemann, 1997. 1340 p.
URL: <https://www.sciencedirect.com/book/9780750633659/chemistry-of-the-elements?via=ihub=>
7. Кокшарова Т. В. Стереохімія координаційних сполук 3d-елементів : навчально-методичний посібник для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної та заочної форм навчання. Рівень освіти магістерський. – Одеса : Астропринт, 2022. – 140 с.
8. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. кн. 1. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 252 с.
9. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. кн. 2. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 400 с.

Навчальне видання

ФУНКЦІЇ АНІОНІВ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ СКЛАД, БУДОВУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК D,F-МЕТАЛІВ

**Координаційні вузли та координаційні поліедри комплексів
3d-металів з нікотинамідом**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до практичних занять
для здобувачів третього (PhD) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія

Електронне практичне видання

Укладач:

Кокшарова Тетяна Володимирівна

В авторській редакції

Затв. авт. 12.03.2026. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 2,1 МБ. Зам. № 3107.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua