

# ВИВЧЕННЯ УМОВ СИНТЕЗУ, СКЛАДУ ТА БУДОВИ ТЕТРАФТОРОБОРАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Ni (II) З ІЗОМЕРНИМИ ФЕНІЛЕНДІАМІНАМИ

М. В. Шестакова<sup>1\*</sup>, О. Б. Ляшенко<sup>1</sup>, Р. Ю. Іванова<sup>1</sup>,  
О. О. Шпота<sup>1</sup>, С. М. Перетяка<sup>1</sup>, К. А. Філіпцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний морський університет,  
вул. Мечникова, 34, Одеса 65029, Україна;

<sup>2</sup>Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет  
імені К. Д. Ушинського»,

вул. Старопортофранківська, 26, м. Одеса 65020, Україна

\*e-mail: marshe2004@ukr.net

У результаті дослідження синтезовано комплексні тетрафтороборати Ni (II) з нітроген-вмісними органічними основами (L) *o*-, *m*- і *n*-фенілендіаминами (ФДА). За допомогою низки фізико-хімічних методів дослідження визначено склад та будову синтезованих комплексних сполук. Встановлено, що для *m*- та *n*-ізомерів утворюються комплекси загальної формули  $[\text{NiL}_4](\text{BF}_4)_2$  незалежно від умов синтезу. У випадку *o*-ФДА синтез без розчинника за співвідношення компонентів 1:2 дав комплекс  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ . Використання розчинника призвело до утворення різнолігандного комплексу за рахунок включення в координаційну сферу двох молекул води  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ . За допомогою ІЧ-спектроскопії визначено центри координації органічних лігандів та характер зв'язування групи  $\text{BF}_4^-$ . В ІЧ-спектрах комплексних тетрафтороборатів величини зсуву смуг  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$  у низькочастотну область свідчать про утворення координаційного зв'язку метал – нітроген. Зміна смуг поглинання *o*-ФДА в ІЧ-спектрах відповідних комплексів відповідає бідентатному характеру цього ліганду. Характер смуг валентних і деформаційних коливань тетрафтороборат-іону у сполуках із *m*- та *n*-фенілендіаминами та  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  свідчить про збереження типу симетрії  $T_d$  аніону і про його зовнішньосферну координацію. У спектрі  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$  коливальні характеристики тетрафтороборат-іона вказують на «напівкоординацію» тетрафтороборат-іона. На підставі аналізу спектрів дифузного відбиття та даних вимірів магнітної сприйнятливості встановлено октаедричну структуру координаційного поліедра для  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  та тетраедричну для сполук із *m*- та *n*-ФДА. Комплекс  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$  має пласко-квадратну структуру. Результати проведених досліджень підтверджують отриману раніше залежність складу та будови комплексних тетрафтороборатів від електродонорної здатності органічних лігандів.

**Ключові слова:** комплексні тетрафтороборати нікелю, фенілендіаміни, електродонорна здатність, координація органічних лігандів, тетрафтороборат-іон.

*ВСТУП.* Особливістю тетрафтороборатних комплексів металів з органічними лігандами є те, що в цих сполуках група  $\text{BF}_4^-$  може мати різний характер зв'язування. Оскільки іон  $\text{BF}_4^-$  має геометрію правильного тетраедра, у якому атом бора є ковалентно насиченим, то справедливо припустити переважно іонний характер зв'язування  $\text{BF}_4^-$  у комплексних сполуках. Водночас тетрафтороборат-іон може виступати як моно- чи бідентатний ліганд або знаходитися в стані проміжному між ковалентно зв'язаним та іонним, який отримав у літературі назву «напівкоординації» [1–3].

Раніше на прикладі низки тетрафтороборатних комплексів металів (M) із нітрогенвмісними органічними основами (L) було встановлено можливе існування двох станів іона  $\text{BF}_4^-$  – «напівкоординації» і протіону [4–8]. При цьому визначальне значення для стану тетрафтороборат-іона в координаційних сполуках у разі двозарядних металів має електронодонорна здатність органічного ліганду. Дія цього фактору полягає у визначенні числа молекул органічного ліганду, які беруть участь у координації, що, своєю чергою, визначає характер зв'язування тетрафтороборат-іона. Так, для відносно слабких органічних основ,  $\text{pK}_a$  яких не перевищує 5, до складу внутрішньої сфери можуть входити шість молекул органічного ліганду. Якщо  $\text{pK}_a$  основи лежить в інтервалі 5–7, то склад сполук може бути представлено як  $\text{ML}_4(\text{BF}_4)_2$ . Утворення різнолігандних комплексів, координаційна сфера яких містить дві молекули органічного ліганду і дві групи  $\text{BF}_4^-$ , має місце у випадку відносно сильних основ,  $\text{pK}_a$  яких перевищує 8. Таким чином, при утворенні подібних координаційних

сполук певного складу у випадку двозарядних металів переважає електронодонорна здатність органічного ліганду.

Також встановлено, що в комплексах загальної формули  $[\text{ML}_2(\text{BF}_4)_2]$  з сильними органічними основами реалізується «напівкоординація» аніона  $\text{BF}_4^-$ , тому що зі збільшенням електронодонорної здатності ліганду взаємодія між тетрафтороборат-іоном і атомом металу стає більш ефективною [4]. Слід зазначити, що координаційне зв'язування тетрафтороборат-іона реалізується у комплексах, де органічними лігандами є просторово неутруднені сполуки відносно простої будови.

Зазначену роботу виконано як продовження систематичних досліджень тетрафтороборатних комплексів металів із нітрогенвмісними органічними основами з метою визначення основних факторів, що впливають на стан тетрафтороборат-аніона в комплексах. Як об'єкти дослідження обрано тетрафтороборатні комплекси нікелю (II) з ізомерними фенілендіаминами. Вибір цих органічних сполук дозволив отримати додаткове експериментальне підтвердження встановленої залежності між основністю органічного ліганду та складом координаційної сфери комплексу для лігандів із середніми значеннями  $\text{pK}_a$ .

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Комплексні тетрафтороборати Ni (II) з *o*-, *m*- і *n*-фенілендіаминами загальної формули  $\text{NiL}_n(\text{BF}_4)_2$ , де L – *o*-фенілендіамін (*o*-ФДА,  $\text{pK}_a$  4,57), *m*-фенілендіамін (*m*-ФДА,  $\text{pK}_a$  5,11), *n*-фенілендіамін (*n*-ФДА,  $\text{pK}_a$  6,31), синтезовано препаративним шляхом.

Для вивчення можливостей одержання продуктів різного складу синтез здійсню-

вали за різних стехіометричних співвідношень метал : органічний ліганд. З огляду на найбільш характерні для досліджуваного металу координаційні числа було обрано співвідношення 1:2, 1:4, 1:6. Синтез здійснювали без розчинника (спосіб а) та з використанням розчинника (спосіб б) із розрахунку на 5 г готового продукту:

а) карбонат Ni(II) розчиняли в тетрафтороборній кислоті (щоб уникнути гідролізу тетрафтороборат-іона використовували концентровану тетрафтороборну кислоту) у стехіометричних кількостях із наступним додаванням відповідної органічної основи у зазначених співвідношеннях метал : органічний ліганд. Реакційну суміш нагрівали на водяній бані за 60 °С упродовж 1 години, а потім залишали на 1 добу. Виділені осадки відфільтровували, промивали діетиловим ефіром, висушували до постійної маси;

б) за цим способом сполуки синтезували зі збереженням вищенаведеної схеми експерименту з однією зміною: органічний ліганд додавали, попередньо розчинивши його в метанолі. Однак вихід продукту в цьому випадку був у 2 рази меншим (30–35%), ніж при синтезі за першою методикою (60–75%).

Отримані комплексні тетрафтороборати є кольоровими продуктами, достатньо стійкими на повітрі, практично нерозчинними у воді та малорозчинними у низці органічних розчинників різної природи. Індивідуальність сполук підтверджено даними рентгенофазового аналізу.

Склад синтезованих сполук встановлено за допомогою елементного, атомно-абсорбційного та титриметричного аналізу згідно з методиками, наведеними в [5, 6]. ІЧ-спектри поглинання (220–4000 см<sup>-1</sup>) комплексів

і лігандів у вигляді таблеток із KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми PerkinElmer. Спектри дифузного відбиття реєстрували на спектрофотометрі Lambda 9 (PerkinElmer) із MgO (100βMgO) як стандарт. Вимірювання електропровідності розчинів сполук та магнітної сприйнятливості здійснювали, як наведено у [5, 6].

Відповідно до результатів проведених аналізів, наведених у таблиці 1, сполуки загальної формули NiL<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> утворюються для *m*- та *n*-ізомерів незалежно від методу синтезу. У випадку *o*-ФДА синтез без розчинника за співвідношення компонентів 1:2 отримано комплекс [Ni(*o*-ФДА)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Використання розчинника (метанолу) призвело до включення в координаційну сферу двох молекул води [Ni(*o*-ФДА)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Результати вимірювань молярної електропровідності розчинів синтезованих сполук у диметилформаміді (таблиця 1) свідчать про те, що комплекси є трионними електrolітами загальної формули [NiL<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, у випадку *o*-ФДА – [Ni(*o*-ФДА)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> та [Ni(*o*-ФДА)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень представлено у таблиці 2. В ІЧ-спектрах комплексних та тетрафтороборатів найбільші зміни зафіксовано в області валентних коливань NH<sub>2</sub>-груп органічних лігандів. Величини зміщення в низькочастотну область смуг валентних асиметричних коливань аміногрупи ν<sub>as</sub>(NH<sub>2</sub>) та валентних симетричних коливань ν<sub>s</sub>(NH<sub>2</sub>) поряд із низькочастотним зміщенням в області 1580–1600 см<sup>-1</sup> дозволяє говорити про бідентатний характер зв'язування *o*-ФДА в комплексі [Ni(*o*-ФДА)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [9–11]. У випадку комплексів із *n*- та *m*-ізомерами розщеплення та низькочастотне зміщення

смуг коливання аміногруп, а також наявність смуг, що належать до вільних аміногруп, свідчить про координацію нікелю по атому азоту однієї з  $\text{NH}_2$ -груп. Зниження

частот валентних коливань зв'язку C-N свідчать про ослаблення цього зв'язку, що також є результатом комплексоутворення [9–11].

Таблиця 1

**Склад та результати вимірювань молярної електропровідності комплексних тетрафтороборатів Ni (II) з ФДА**

Table 1.

**Stoichiometry and results of molar electrical conductivity measurements of complex tetrafluoroborates Ni (II) with FDA.**

Сполука	Атомно-абсорбційний аналіз, % (обчислено/знайдено)		Титриметричний аналіз, % (знайдено)	$\mu$ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ (ДМФА)
	Ni	B	Ni	
$[\text{Ni}(o\text{-FDA})_2](\text{BF}_4)_2$	13.08/13.38	4.81/4.73	13.35	150
$[\text{Ni}(o\text{-FDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	12.11/12.00	4.46/4.65	12.42	155
$[\text{Ni}(m\text{-FDA})_4](\text{BF}_4)_2$	8.83/8.50	3.25/3.36	8.97	160
$[\text{Ni}(n\text{-FDA})_4](\text{BF}_4)_2$	8.83/8.91	3.25/3.42	8.43	150

Таблиця 2

**Основні коливальні частоти ( $\text{см}^{-1}$ ) в ІЧ-спектрах комплексних тетрафтороборатів Ni(II)**

Table 2.

**Basic vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) in IR-spectrum of the complex tetrafluoroborates of Ni(II).**

Сполука	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\nu$ (кільця)	$\nu_3(\text{BF}_4^-)$	$\nu_4(\text{BF}_4^-)$	$\nu(\text{Ni-N})$
<i>o</i> -ФДА	3390 с.	3290 сер.	1500 с. 1600 сер.			
$[\text{Ni}(o\text{-FDA})_2](\text{BF}_4)$	3220 сер.	3130 сер.	1470сер. 1590 сер.	975 сл., 1015 сер., 1090 сер.	510 сер. 525 сер.	250сл.
$[\text{Ni}(o\text{-FDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	3240 с.	3150 сер.	1460 с. 1580 сер.	1020 д.с.ш.	525 сер.	260 сл.
<i>m</i> -ФДА	3400 с.	3300 с.	1500 с. 1600 с.			
$[\text{Ni}(m\text{-FDA})_4](\text{BF}_4)$	3320 сер.	3250 сер.	1480с. 1590 сер.	1040 д.с.ш.	525 сер.	280 сер.
<i>n</i> -ФДА	3390 сер.	3300 сер.	1510 с. 1600 сл.			
$[\text{Ni}(n\text{-FDA})_4](\text{BF}_4)$	3310 сер.	3230 сер.	1490 сер. 1580 сер.	1050 д.с.ш.	520 сер.	270 сер.

В ІЧ-спектрі комплексу  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  присутні смуги коливання координованих молекул води:  $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  – область валентних коливань ОН-групи,  $1630\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  – область деформаційних коливань  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$  – віялові та маятникові коливання координованої води. Крім цього, в області  $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$  чітко зареєстровано смуги, що відповідають коливанням  $\nu(\text{Ni-O}(\text{H}_2\text{O}))$ .

Утворення координаційних зв'язків  $\text{Ni}\leftarrow\text{N}$  в усіх отриманих комплексах підтверджується наявністю смуг коливання  $\nu(\text{Ni-N})$  у довгохвильовій області ( $230\text{--}270\text{ см}^{-1}$ ) [12].

Відносно простим і надійним, що дає досить повну інформацію про стан іона  $\text{BF}_4^-$  у комплексах, а в силу цього і найбільш розповсюдженим методом є ІЧ-спектроскопія: за характером розщеплення чи появою смуг коливання можна говорити про ступінь зниження симетрії зазначеного аніона і, отже, про характер його координації. Як відомо [12, 13], вільний тетрафтороборат-іон  $T_d$  симетрії має 9 коливальних ступенів свободи, розподілених між чотирма нормальними коливаннями: повносиметричним валентним  $\nu_1(A_1)$  ( $760\text{ см}^{-1}$ ) і двічі виродженим антисиметричним деформаційним  $\nu_2(E)$  ( $360\text{ см}^{-1}$ ), тричі виродженим антисиметричним валентним  $\nu_3(F_2)$  ( $1100\text{ см}^{-1}$ ) і деформаційним  $\nu_4(F_2)$  ( $530\text{ см}^{-1}$ ). Усі ці коливання активні в спектрах КР, тоді як в ІЧ-спектрах активними є тільки  $\nu_3$  та  $\nu_4$ . Однак участь  $\text{BF}_4^-$  іона навіть у дуже слабких взаємодіях різного характеру викликає зниження симетрії цього аніона, що призводить до зняття виродження і заборони з коливальних переходів, унаслідок чого в ІЧ-спектрі смуги активних коливань розщеплюються, а неактивні коливання ста-

ють активними. Причому якщо симетрія цього аніона знижується до  $C_{3v}$ , то у спектрах з'являються вже шість смуг коливань викривленого аніона, якщо ж симетрія знижується до  $C_{2v}$  – дев'ять смуг коливання.

В усіх ІЧ-спектрах тетрафтороборатних комплексів ідентифіковано смуги валентних і деформаційних коливань тетрафтороборат-іона. Характер смуг коливань групи  $\text{BF}_4^-$  у сполуках із *m*- та *n*-фенілендіамінами та  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  (відсутність в ІЧ-спектрах смуг  $\nu_1(\text{BF}_4^-)$  та  $\nu_2(\text{BF}_4^-)$ , а також нерозщеплена структура смуг  $\nu_3(\text{BF}_4^-)$  та  $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ ) свідчить про збереження для аніона  $\text{BF}_4^-$  типу симетрії  $T_d$ , яка відповідає його тетраедричній конфігурації. Крім цього, положення смуг в ІЧ-спектрах є свідченням зовнішньосферної координації  $\text{BF}_4^-$ .

У спектрі  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$  проявляється кілька змін коливальних характеристик  $\text{BF}_4^-$ : розщеплення смуг валентних і деформаційних коливань  $\nu_3(\text{BF}_4^-)$  і  $\nu_4(\text{BF}_4^-)$ . Крім цього, в області  $750\text{--}770\text{ см}^{-1}$  з'являється смуга коливань  $\nu_1(\text{BF}_4^-)$ . Спостережувані коливальні характеристики тетрафтороборат-іона вказують на зниження симетрії цього аніона до  $C_{3v}$ , що можна пояснити його участю в координації. Однак відсутність смуги коливання  $\nu_2(\text{BF}_4^-)$  вказує на те, що взаємодія між  $\text{Ni-FBF}_3$  є відносно слабкою. Отже, в цьому випадку має місце «напівкоординація» тетрафтороборат-іона.

Результати аналізу спектрів дифузного відбиття та вимірів магнітної сприйнятливості комплексу  $[\text{Ni}(\text{o-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  свідчать про октаедричну будову координаційного поліедра цієї сполуки. Так, у спектрі дифузного відбиття зазначеного комплексу спостерігається наявність двох смуг поглинання: смугу середньої інтенсивності

з максимумом при  $16900\text{ см}^{-1}$  віднесено до переходу  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ , характерного для високоспінових октаедричних комплексів Ni(II) [14]. Інший дозволений за спіном перехід  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  проявляється у спектрі комплексу при  $23800\text{ см}^{-1}$ . Значення магнітного моменту ( $3.1\mu_B$ ) також відповідає октаедричній будові координаційного поліедра комплексу [15].

У випадку сполук із *n*- та *m*-ФДА спектри дифузійного відбиття дуже схожі: в області  $680\text{--}700\text{ нм}$  спостерігаємо одну смугу середньої інтенсивності, яку віднесено до дозволеного за спіном переходу  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ , характерного для тетраедричних комплексів Ni(II) [14]. Запропоновану будову підтверджено вимірюваннями магнітної сприйнятливості цих сполук [15].

Таблиця 3

**Хвильові числа максимумів смуг у спектрах дифузного відбиття та результати вимірювань магнітної сприйнятливості комплексних тетрафтороборатів Ni(II)**

Table 3.

**Wavenumbers of band maxima in diffuse reflectance spectra and results of magnetic susceptibility measurements of complex tetrafluoroborates of Ni(II).**

Сполука	$\nu, \text{см}^{-1}$	Віднесення	$\mu_{\text{ефф.}}, \mu_B$
$[\text{Ni}(o\text{-ФДА})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	23800	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	3.1
	16900	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	
$[\text{Ni}(o\text{-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$	21600	$\nu_3$	діамаг.
$[\text{Ni}(m\text{-ФДА})_4](\text{BF}_4)$	14600	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	3.65
$[\text{Ni}(n\text{-ФДА})_4](\text{BF}_4)$	14500	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$	3.55

Спектр  $[\text{Ni}(o\text{-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$  містить синглетну смугу високої інтенсивності з максимумом при  $21600\text{ см}^{-1}$ , що є характерною ознакою пласко-квадратної будови комплексу, що підтверджується і діамагнетизмом цієї сполуки [14, 15].

**ВИСНОВКИ.** Синтезовано нові тетрафтороборатні комплекси нікелю (II) з *o*-, *m*- та *n*-фенілендіаминами. Визначено склад та будову синтезованих сполук. Встановлено, що розташування аміногруп у молекулі фенілендіаміну визначає характер координації органічного ліганду, що,

своєю чергою, впливає на будову координаційного вузла та можливість утворення гетеролігандних комплексів, склад яких залежить від способу синтезу. Для більшості досліджених сполук тетрафтороборат-іон не включається до координації. Бідентатний характер координації *o*-ФДА при синтезі без розчинника призводить до утворення пласко-квадратного комплексу  $[\text{Ni}(o\text{-ФДА})_2](\text{BF}_4)_2$ , що просторово надає можливість тетрафтороборат-іону взяти участь у слабкій координаційній взаємодії («напівкоординації») з атомом Ni.

Дослідження отриманих сполук підтверджує вищенаведену залежність складу тетрафтороборатних комплексів від електроннодонорної здатності органічного ліганду: як і слід було очікувати, для ізомерних фенілендіамінів, які мають середні значення  $pK_a$ , у випадку монодентатних *m*- та *p*-ФДА до координаційної сфери комплексу входять чотири молекули органічного ліганду – утворюються комплекси складу  $[\text{Ni}(\text{ФДА})_4](\text{BF}_4)_2$ .



Роботу виконано в рамках держбюджетної теми «Теоретичні засади та технічні засоби забезпечення безпеки життєдіяльності в організаціях, підприємствах та навчальних закладах водного транспорту», номер державної реєстрації: 0124U004337.

#### INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS CONDITIONS, COMPOSITION AND STRUCTURE OF Ni (II) TETRAFLUOROBATE COMPLEXES WITH ISOMERIC PHENYLENEDIAMINE.

**M.V. Shestakova<sup>a\*</sup>, O.B. Lyashenko<sup>a</sup>,  
R.Y. Ivanova<sup>a</sup>, O.O. Shpota<sup>a</sup>,  
S.M. Peretyaka<sup>a</sup>, K.A. Filipitsova<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Odessa National Maritime University,  
34 Mechnikov Str., 65029 Odessa, Ukraine;

<sup>b</sup>South Ukrainian National Pedagogical University named after K.D. Ushynsky,  
26 Staroportofrankivska str., 65020 Odessa,  
Ukraine

\*e-mail: marshe2004@ukr.net

Complex tetrafluoroborates of Ni (II) with nitrogen-containing organic bases *o*-, *m*- and *p*-phenylenediamines (L) were synthesized. The composition and structure of the synthesized compounds were determined using a number of physico-chemical research methods. It was established that complexes of the general formula  $[\text{NiL}_4](\text{BF}_4)_2$  are formed for *m*- and *p*-isomers regardless of the synthe-

sis conditions. In the case of *o*-PDA synthesis without a solvent at a 1:2 ratio of components gave the complex  $[\text{Ni}(\text{o-PDA})_2](\text{BF}_4)_2$ . The use of a solvent led to the formation of a heteroligand complex  $[\text{Ni}(\text{o-PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  due to the inclusion of two water molecules in the coordination sphere. The coordination centers of organic ligands and the nature of binding of the  $\text{BF}_4^-$  group were determined by IR spectroscopy. In the IR spectra of complex tetrafluoroborates the shift values of the  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$  bands in the low-frequency region indicate the formation of a metal-nitrogen coordination bond. The change in absorption bands of *o*-FDA in the IR spectra of the corresponding complexes corresponds to the bidentate character of this ligand. The nature of the absorption bands of valence and deformation vibrations of the tetrafluoroborate ion in compounds with *m*- and *p*-phenylenediamines and  $[\text{Ni}(\text{o-PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  indicates the preservation of the symmetry type of Td anion and its outer-sphere coordination. In the  $[\text{Ni}(\text{o-PDA})_2](\text{BF}_4)_2$  spectrum the vibrational characteristics of the tetrafluoroborate ion indicate the "semi-coordination" of the tetrafluoroborate ion. Based on the diffuse

reflectance spectra analysis and the data of magnetic susceptibility measurements the octahedral structure of the coordination polyhedron for  $[\text{Ni}(o\text{-PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  and tetrahedral for compounds with *m*- and *p*-PDA was established. The  $[\text{Ni}(o\text{-PDA})_2](\text{BF}_4)_2$  complex has a squareplanar structure. The results of the conducted investigation confirm the previously obtained dependence of the composition and structure of complex tetrafluoroborates on the electron-donor ability of organic ligands.

**Keywords:** complex tetrafluoroborates of nickel, phenylenediamine, electron-donor ability, organic ligand coordination, tetrafluoroborate ion.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)- $\mu$ -tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)- $\mu$ -perchlorate-copper (II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. 21. P. 2333–2338. doi:10.1039/dt9830002333.
2. Verrosi I.M., Zanolli F.A. Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands. *Inorg. chim. Acta.* 1985. 105 (1). P. 13–17. doi:10.1016/s0020-1693(00)85240-861.
3. Baker E. N., Norris G. E. Copper Co-ordination to Thioether Ligands: Crystal and Molecular Structures of Bis(2,5-dithiahexane)copper (II) Bis(tetrafluoroborate) and Bis(3,6-dithiaoctane)copper(I) Tetrafluoroborates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. 9. P. 877–882. doi: 10.1039/DT9770000877.
4. Чеботарьов О. М., Шестакова М. В. Комплексні тетрафтороборати металів із нітрогенвмісними органічними основами. *Вісник Одеського націон. ун-ту*, 2003. 8 (3). С. 91–108.
5. Shestakova M.V., Chebotarev O.M. Research of composition and structure of complex Cd(II) tetrafluoroborates with phenylenediamines. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2016. 1 (48). С. 104–108. doi:10.15276/opus.1.48.2016.17.
6. Шестакова М. В., Чеботарьов О. М. Склад та будова комплексних тетрафтороборатів Zn(II) з ізомерними фенілендіаминами. *Вісник Одеського національного університету*. 2015. 20 (3). С. 76–79. doi:10.18524/2304-0947.2015.3(55).54006.
7. Шестакова М. В., Галактіонова Н. П., Чеботарьов О. М. Синтез, склад і будова різнолігандних тетрафтороборатних комплексів Cu(II), Zn(II) і Cd(II) з бензотріазолом. *Науковий погляд у майбутнє*, 2018. 3 (11). С.107–112. doi: 10.30888/2415-7538.2018-11-03-035.
8. Шестакова М. В., Іванова Р. Ю., Чеботарьов О. Н. Склад, будова та властивості комплексних тетрафтороборатів Cd(II) з ізомерними фенілендіаминами. *Modern engineering and innovative technologies*, 2020. 11 (4). P. 18–23. doi: 10.30890/2567-5273.2020-11-04-066.
9. Buyukmurat Y., Akyuz S. Theoretical and experimental studies of IR spectra of 4-aminopyridine metal(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 2003. 651–653. P. 533–539. doi: 10.1016/S0022-2860(02)00674-9.
10. Soayed A., Heba M.R. Comparative study between *n,n'*-bis(acetylacetonate)-*o*-phenylenediamine and (monoacetylacetonate)-*o*-phenylenediamine schiff base complexes. *J. Chil. Chem. Soc.* 2013. 58 (2). P. 1728–1732. doi:10.4067/S0717-97072013000200019.
11. Masaki Y., Show U., Yuka O., Akane U., Atsushi K., Masako K. Photochemical hydrogen production from 3d transition-metal complexes bearing *o*-phenylenediamine ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. 313. P. 99–106. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.05.028.
12. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. New York: John Wiley. 2009. 403 p.
13. Bellamy L. J. *The Infrared Spectra of Complex*

*Molecules*. London: Chapman and Hall. 1980. 299 p.

14. Lever A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy*. New York: Elsevier. 1984. 863 p.

15. Karlin R.L. *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag Berlin-Heidelberg. 1986. 337 p.  
doi: 10.1007/978-3-642-70733-9.

## REFERENCES

1. Foley J., Kennefick D., Phelan D., Tyagi S., Hathaway B. The crystal structure and electronic properties of catena-bis-(2,2'-bipyridyl)- $\mu$ -tetrafluoroborato-copper (II) tetrafluoroborate and catena-bis(2,2'-bipyridyl)- $\mu$ -perchlorate-copper (II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. **21**: 2333–2338.  
doi:10.1039/dt9830002333.
2. Verrosi I.M., Zanolli F.A. Coordination behaviour of 2-aminobenzophenone toward the copper (II) ion in the presence of low-coordinating coligands. *Inorg. chim. Acta.* 1985. **105** (1): 13–17.  
doi:10.1016/s0020-1693(00)85240-861.
3. Baker E. N. , Norris G. E. Copper Co-ordination to Thioether Ligands: Crystal and Molecular Structures of Bis(2,5-dithiahexane)copper (II) Bis(tetrafluoroborate) and Bis(3,6-dithiaoctane)copper(I) Tetrafluoroborates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. **9**: 877–882.  
doi: 10.1039/DT9770000877.
4. Chebotarev O.M., Shestakova, M.V. Complex tetrafluoroborates of metals with nitrogen-containing organic bases. *Visnyk Odeskogo natsionalnogo universytetu*. 2003. **8** (3): 91–108 [in Ukrainian].
5. Shestakova M.V., Chebotarev O.M. Research of composition and structure of complex Cd(II) tetrafluoroborates with phenylenediamines. *Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi*. 2016. **1** (48): 104–108.  
doi:10.15276/opu.1.48.2016.17.
6. Shestakova M.V., Chebotarev O.M. Composition and structure of complex Zn(II) tetrafluoroborates with isomeric phenylenediamines. *Visnyk Odeskogo natsionalnogo universytetu*. 2015. **20** (3): 76–79. (in Russian).  
doi:10.18524/2304-0947.2015.3(55).54006.
7. Shestakova M.V., Halaktionova N.P., Chebotarev O.M. Synthesis, stoichiometry and structure of heteroligand tetrafluoroborate complexes of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with benzotriazole. *Scientific look into the future*. 2018. **3** (11):107–112 (in Ukrainian).  
doi: 10.30888/2415-7538.2018-11-03-035.
8. Shestakova M.V., Ivanova R.Yu., Chebotarev O.M. Composition, structure and properties of complex Zn(II) tetrafluoroborates with isomeric phenylenediamines. *Modern engineering and innovative technologies*. 2020. **11** (4): 18–23 (in Russian).  
doi: 10.30890/2567-5273.2020-11-04-066.
9. Buyukmurat Y., Akyuz S. Theoretical and experimental studies of IR spectra of 4-aminopyridine metal(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 2003. **651–653**: 533–539.  
doi: 10.1016/S0022-2860(02)00674-9.
10. Soayed A., Heba M.R. Comparative study between n,n'-bis(acetylacetonate)-o-phenylenediamine and (monoacetylacetonate)-o-phenylenediamine schiff base complexes. *J. Chil. Chem. Soc.* 2013. **58** (2): 1728–1732.  
doi:10.4067/S0717-97072013000200019.
11. Masaki Y., Show U., Yuka O., Akane U., Atsushi K., Masako K. Photochemical hydrogen production from 3d transition-metal complexes bearing o-phenylenediamine ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. **313**: 99–106.  
doi:10.1016/j.jphotochem.2015.05.028.
12. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. New York: John Wiley. 2009: 403.
13. Bellamy L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. London: Chapman and Hall. 1980: 299.
14. Lever A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy*. New York: Elsevier. 1984: 863.
15. Karlin R.L. *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag Berlin-Heidelberg. 1986: 337.  
doi: 10.1007/978-3-642-70733-9.

Стаття надійшла 01.03.2024.