

С.И. Орысык, Л.Н. Рыбачук, В.И. Пехньо, С.В. Волков \*

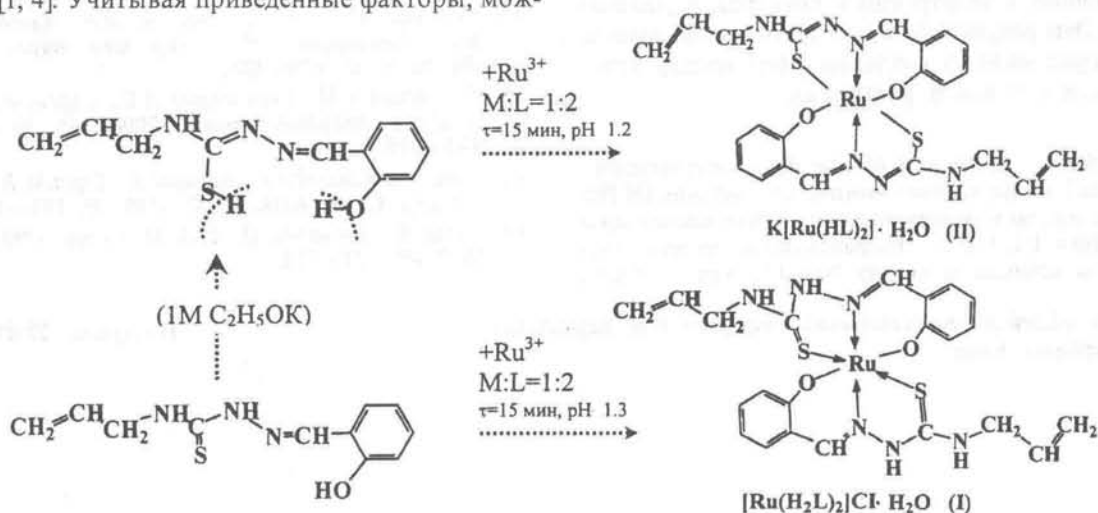
## СИНТЕЗ, СПЕКТРОСКОПИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ru(III) С САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНОМ АЛЛИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА

Синтезированы и исследованы методами элементного химического анализа, ЭСП, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и электрофореза новые комплексные соединения Ru(III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона (Shatsk). Показано влияние условий синтеза на форму координированного лиганда и природу образующихся комплексных соединений, а также возможность применения анионного комплекса рутения  $[\text{RuL}_2]^- \text{K}^+$  как аналитической формы экстракционно-фотометрического определения микроколичеств металла. Определены оптимальные условия протекания реакций комплексообразования, экстракции комплекса Ru(III) с Shatsk и основным цианиновым красителем — астрафлосином. Установлен состав ионных ассоциатов, их основные химико-аналитические характеристики.

Одно из направлений современной координационной химии — синтез комплексных соединений металлов со сложными многофункциональными органическими молекулами, содержащими несколько донорных реакционных центров. При этом, в зависимости от стерических факторов, формальной степени окисления и формы нахождения в реакционной среде металла-комплексообразователя, координация лиганда может осуществляться моно-, би- или полидентатно с образованием хелатных структур [1—3]. На процесс комплексообразования и, как следствие, на строение образующихся соединений, безусловно, влияют и особенности лиганда — вероятность существования его в различных таутомерных формах, возможность внутривеличелатной изомеризации и др. [1, 4]. Учитывая приведенные факторы, мож-

но заранее формировать условия для целенаправленного синтеза тех или иных комплексов, с целью решения не только теоретических вопросов координационной химии, но и практического применения синтезированных соединений.

К перспективным в этом отношении лигандам относятся производные гидразонов, содержащие N-, O-, S-донорные атомы, и, в частности, салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона (Shatsk). Кроме возможности, в зависимости от условий синтеза, координации лиганда моно-, би- или тридентатным способом, в этом случае на форму образуемых координационных соединений с переходными металлами может накладываться и возможность координации в различных таутомерных формах:



\* С.И. Орысык — канд. хим. наук (2002), работала с С.В. Волковым с 1999 по 2002 г., Л.Н. Рыбачук — инженер-технолог, работала с С.В. Волковым с 2001 по 2002 г., В.И. Пехньо — член-корр. НАН Украины (2003), докт. хим. наук, работает с С.В. Волковым с 1976 г.

Ранее [3] установлено, что Shatsk, в отличие от бензоилгидразонов [5, 7], независимо от условий синтеза и соотношения исходных компонентов координируется к центральному иону металла только тридентатноциклически, выступая в роли как одно-, так и двухосновной кислоты с образованием комплексов молекулярного или ионного характера.

В данной работе приведены результаты синтеза и спектральные характеристики комплексных соединений Ru (III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона. Продемонстрирована возможность стабилизации при комплексообразовании тион-тиольных таутомерных форм лиганда. Подобраны оптимальные условия синтеза комплекса Ru (III) с тиольной формой гидразона, количественно экстрагирующегося из водно-органических сред в виде окрашенного ионного ассоциата с астрафлоксином — аналитической формой, удобной для разработки спектрофотометрического метода определения рутения.

Салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона (Shatsk,  $H_3L$ ) — реагент, содержащий группировку  $-NH-N=$  с сопряженной с ней тионной группой, обладает высокой комплексообразующей способностью с ионами металлов, образуя интенсивно окрашенные комплексные соединения. Это определяет выбор его в качестве реагента не только для синтеза новых комплексных соединений, в данном случае — Ru (III), но и для возможной разработки экстракционно-фотометрического метода определения микроколичеств рутения в присутствии других платиновых и цветных металлов. Нами изучены основные закономерности комплексообразования Ru (III) с Shatsk, разработаны оптимальные условия экстракции анионных комплексов из растворов.

Взаимодействие трихлорида рутения (III) с  $H_3L$  приводит к образованию координационных соединений, состав и строение которых зависят от pH-среды и других условий синтеза (схема).

В электронных спектрах поглощения гидразона присутствуют три максимума в области 34000, 32500 и 30000  $cm^{-1}$  (рис. 1, а, кривая 2), которые соответствуют  $\pi-\pi^*$  переходам в ароматическом кольце и внутрелигандных  $C=N$ ,  $C=S$  группах. При  $pH > 10$  в спектре появляются два максимума при 33500 и 27000  $cm^{-1}$  (кривая 1), что в соответствии с работами [3, 8] свидетельствует о переходе лиганда из тионной в тиольную таутомерную форму.

В слабокислых средах при  $pH \leq 6$  доминирует в основном молекулярная (тионная) форма гидразона (рис. 1, а, кривая 2), а при  $pH \geq 6.5$  про-

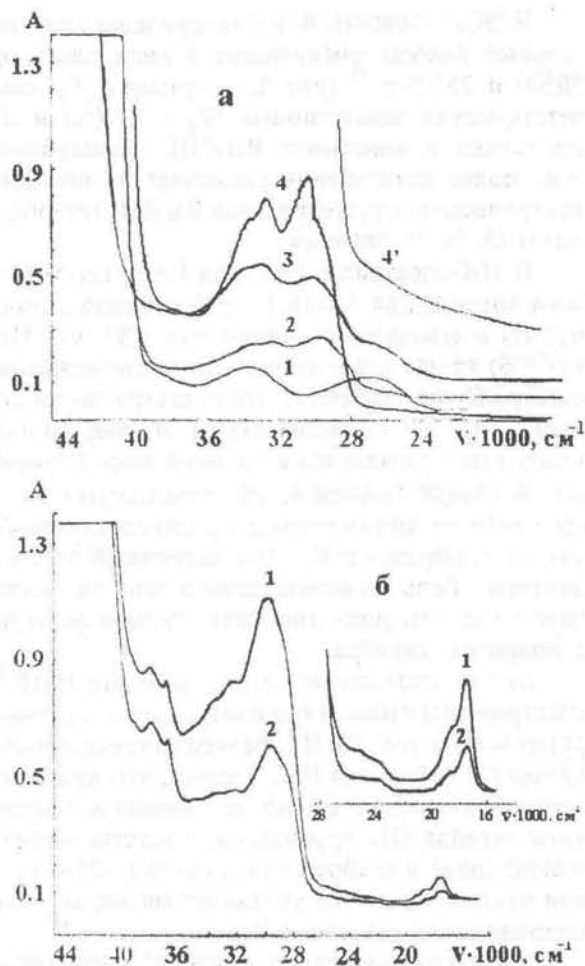


Рис. 1. Электронные спектры поглощения Shatsk (при разных значениях pH) и комплексных соединений (а) и ионных ассоциатов Ru (III) (б). а: 1 — pH 10.66,  $C_L=0.5 \cdot 10^{-4}$  M; 2 — pH 4.9,  $C_L=1.0 \cdot 10^{-4}$  M; 3 — pH 8.2,  $C_L=3.0 \cdot 10^{-4}$  M,  $C_{Ru^{3+}}=1.5 \cdot 10^{-5}$  M; 4 — pH 1.3,  $C_L=3.0 \cdot 10^{-4}$  M,  $C_{Ru^{3+}}=0.75 \cdot 10^{-5}$  M; 4' —  $d-d$ -переходы  $Ru^{3+}$ ; б: 1 —  $C_{Ru^{3+}}=3.0 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_L=6.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{АФ}=3.0 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $C_{Ru^{3+}}=1.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_L=3.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{АФ}=1.5 \cdot 10^{-5}$ ; экстрагент — бутилацетат, pH 8.2.  $\tau=25$  мин,  $l=0.1$  см.

исходит переход его в тиольную таутомерную форму (кривая 1) и растворы содержат в основном анионные формы  $H_2L^-$ ,  $HL^{2-}$ ,  $L^{3-}$  реагента, о чем свидетельствуют данные электронных спектров поглощения и ЯМР  $^1H$ .

Эти факторы способствовали тому, что в кислой среде при pH 1.3 и соотношении исходных компонентов  $M : L = 1:2$  получено комплексное соединение I с координацией лиганда через атомы кислорода, серы и азота соответственно фенольной,  $C=S$  и  $C=N$  групп тридентатноциклически в тионной монодепротонированной форме.

В ЭСП комплекса зафиксированы дополнительные полосы поглощения в виде плеча при 38000 и 26500  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, а, кривая 4, 4'), соответствующие электронным  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1(2I)$  и  $d-d$ -переходам в комплексе Ru (III). Совокупность этих полос поглощения указывает на псевдооктаэдрическое окружение иона Ru (III) гетероатомами O, S, N лиганда.

В ИК-спектрах комплекса I отсутствует полоса поглощения фенольного фрагмента лиганда  $\nu(\text{OH})$  и смещаются полосы  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{C}=\text{S})$  групп относительно их расположения в спектре Shatsk (таблица), что подтверждается данными ЭСП и свидетельствует о координации гидразона в комплексе в тионной форме посредством донорных атомов кислорода, серы и азота. При этом лиганд выступает в роли одноосновной кислоты, образуя с Ru (III) катионный тип соединения. Роль внешнесферного аниона выполняет хлор, что доказано качественной реакцией с нитратом серебра.

Эти выводы согласуются с данными ЯМР  ${}^1\text{H}$  спектров гидразона и его комплексов с хлоридом рутения (III) (рис. 2). Из сравнения спектров комплекса I и гидразона  $\text{H}_3\text{L}$  следует, что при комплексообразовании, кроме исчезновения протонного сигнала OH группы, наблюдается и химический сдвиг в слабое поле сигналов NH группы при атомах серы, что указывает на образование координационной связи Ru-S.

При взаимодействии калиевой соли лиганда с трихлоридом рутения в кислой среде получен анионный тип комплексного соединения II с координацией лиганда в тиольной бидепротонированной форме (см. схему).

В ЭСП этого комплекса, по сравнению с комплексом I, наблюдается смещение полосы поглощения  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1(2I)$  перехода в высокочастотную, а ППЗ C=N групп — в низкочастотную область на 200—500  $\text{см}^{-1}$ , что связано, очевидно, с уменьшением длины связи между атомами об-

разовавшихся двух C=N групп при переходе лиганда из тионной в тиольную таутомерную форму (рис. 1, а, кривая 3) и удлинением гидразоновой группировки ( $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ ) в целом.

Электронный спектр поглощения ионного ассоциата Ru (III) (рис. 1, б, кривые 1, 2), образовавшегося в оптимальных условиях экстракции, соответствует ЭСП комплексного соединения Ru (III) (рис. 1, а, кривая 3), за исключением наличия полос поглощения красителя при 18000  $\text{см}^{-1}$ .

В области валентных колебаний связей N-H, C=S и C=N ИК-спектр комплекса II претерпевает значительные изменения по сравнению с ИК-спектром гидразона (таблица), но, исходя только из этих данных, сложно судить о способе координации лиганда, так как происходит наложение полос поглощения валентных и деформационных колебаний еще и NH-группы тиамида фрагмента. Однако в связи с отсутствием в спектрах ЯМР  ${}^1\text{H}$  сигналов протонов OH и NH азометиновой группы можно утверждать, что гидразон координирован к иону Ru (III) в тиольной форме тридентатноциклически через атомы O-, S-депротонированных OH, SH групп и азометиновый атом азота.

В низкочастотной области ИК-спектров комплексов I и II при 600 и 480  $\text{см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения одинаковой интенсивности, соответствующие валентным колебаниям связей Ru-O и Ru-N [2, 3]. Полоса поглощения связи Ru-S проявляется в виде очень слабоинтенсивного плеча при 298  $\text{см}^{-1}$  для комплекса II, в случае комплекса I — не фиксируется. Об участии атома серы в комплексообразовании можно судить по сильному длинноволновому смещению колебания  $-\text{NH}-\text{C}=\text{S}-\text{NH}-$  группы на 35—45  $\text{см}^{-1}$  [2, 3].

На электрофореграммах комплексов I и II наблюдается сильное смещение окрашенного пятна их растворов, соответственно, к катоду и ано-

Данные ИК-спектров Shatsk и комплексных соединений Ru (III) с Shatsk

Соединения	$\nu(\text{O-H})_{\text{L}}$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}=\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Ru-N})$	$\nu(\text{Ru-O})$	$\nu(\text{Ru-S})$
Shatsk	3390	д 3160	3000	д 1625, 1605	д 1550, 1530	—	—	—
I	—	3130	д (2990, 2960), 2890	1615	д 1570, 1540	480	600	—*
II	—	3135	д (2990, 2970), 2900	—	д 1570, 1530	480	600	п 298

\* Не определено из-за перекрытия полос поглощения; д — дублет; п — полоса поглощения в виде плеча.

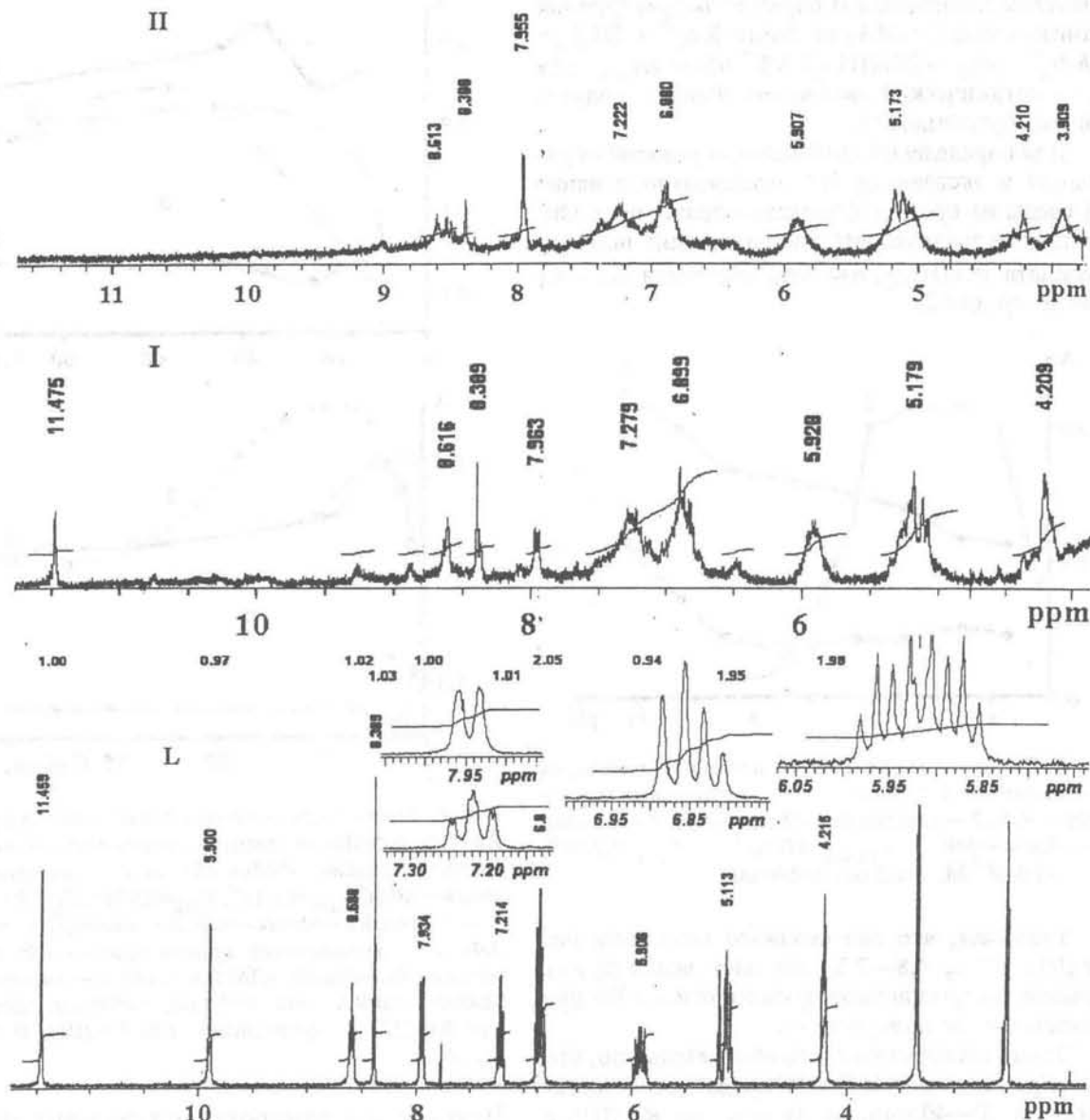


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  Shatsk и комплексных соединений Ru (III) с Shatsk.

ду, что подтверждает именно ионный характер этих соединений.

Практический интерес представляет анионный комплекс Ru (III) с Shatsk, образующийся в кислых средах, поскольку дает возможность разработать экстракционно-фотометрический метод определения микроколичеств Ru (III) в промышленных объектах, содержащих целый ряд цветных металлов, либо не образующих мешающих комплексных соединений, либо легко отделяющихся.

Известны многие серусодержащие лиганды с хромофорными группировками  $=\text{C}=\text{CH}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ , предложенные в качестве аналитических реаген-

тов для фотометрического определения благородных металлов. Однако они мало растворимы, не избирательны и неустойчивы в сильнокислых средах [9]. Салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона устойчив в кислых средах, для него характерна хорошая избирательность к платиновым металлам, достигаемая благодаря различию скоростей взаимодействия исходных соединений металла с лигандом и подбору оптимальной pH среды образования анионных комплексов. Для реализации экстракции повышения чувствительности реакции в систему вводили основной цианиновый краситель — атрафлосин (АФ), который с



анионным комплексом II образует экстрагируемый ионный ассоциат (ИА) по схеме:  $Ru_{B}^{3+} + 2H_3L_{B} + A\Phi_{B}^{+} + nS_0 \rightarrow [Ru(HL)_2]A\Phi^{+} \cdot nS_0 + 4H_{B}^{+}$ , где  $S_0$  — органический экстрагент (бензол, толуол, ксилол, бутилацетат).

Для определения оптимальных условий образования и экстракции ИА исследовано влияние рН среды на процесс комплексообразования. Оптимальные значения рН для извлечения ионного ассоциата  $[Ru(HL)_2]A\Phi^{+} \cdot nS_0$  составили 6.5—9.5 (рис. 3, кривая 2).

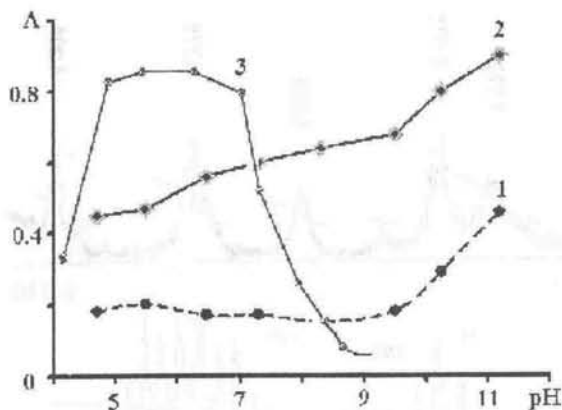


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексов от рН среды: 1 — контрольная кривая Shatsk—АФ; 2 — система Ru—Shatsk—АФ; 3 — система Rh—Shatsk—АФ.  $C_{Shatsk} = 4.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{A\Phi} = 6.0 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{Ru}^{3+} = 2.0 \cdot 10^{-5}$  М,  $l = 0.3$  см,  $\lambda = 540$  нм.

Учитывая, что для сходного комплекса родия (III)  $pH_{opt} 4.8—7.5$ , это дает возможность провести экстракционное разделение Ru и Rh при совместном их присутствии.

Этому способствует и то обстоятельство, что при образовании ИА Ru (III) равновесие достигается за 30—40 мин, тогда как для Rh (III) и Ir (III) — за 20—30 и 60 мин соответственно, что также может быть использовано при разработке метода определения и экстракционного разделения рутения, родия и иридия (рис. 4, а).

Известно, что контрастность реакции может увеличиться при введении в систему растворителя, который способствует отщеплению протона оксогруппы молекулы реагента [10]. В качестве такого растворителя применен ДМФА. Оказалось, что с ростом концентрации ДМФА в водной фазе до 3 % об. экстракция свободного гидразона с красителем уменьшается, а комплекса увеличивается. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ДМФА ( $\geq 2.5$  % об.) (рис. 4, б) полнота извлечения комплекса Ru (III) понижается.

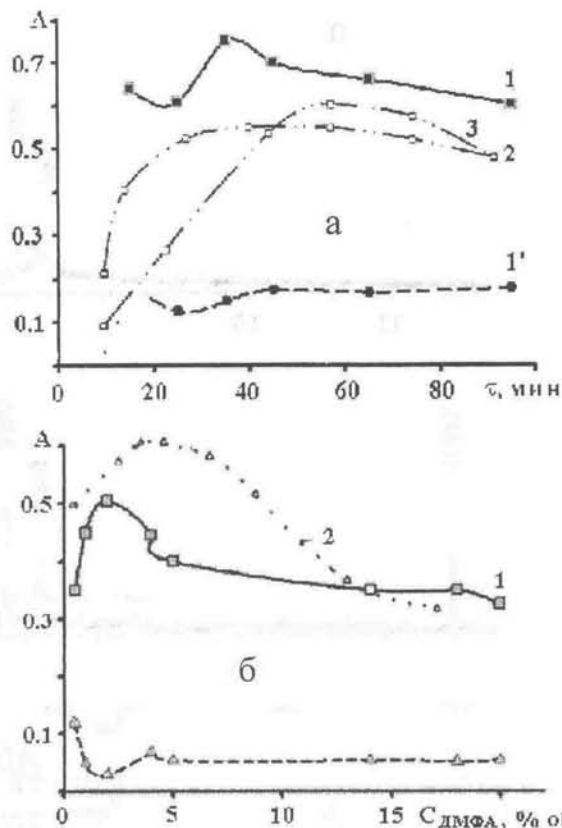


Рис. 4. Зависимость оптической плотности экстрактов Ru (III), Rh (III) от времени нагревания систем (а) и от концентрации ДМФА (б). а: 1 — система Ru—Shatsk—АФ,  $C_{Shatsk} = 4.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{A\Phi} = 6.0 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{Ru} = 2.0 \cdot 10^{-5}$  М; 2 — система Rh—Shatsk—АФ; 3 — система Ir—Shatsk—АФ; 1' — контрольная кривая Shatsk—АФ; б: 1 — система Ru—Shatsk—ДМФА—АФ; 2 — система Rh—Shatsk—ДМФА—АФ.  $l = 0.3$  см,  $\lambda = 540$  нм; экстрагент для Ru (III) — бутилацетат, для Rh (III), Ir (III) — толуол.

Поэтому при разработке оптимальных условий извлечения ИА Ru (III) в состав среды вводили 1 % об. ДМФА.

Для определения оптимальных концентраций лиганда и АФ, необходимых для полного связывания Ru (III) в комплекс, построены кривые зависимости оптической плотности экстрактов от концентрации гидразона и красителя (рис. 5, а). Результаты исследования показали, что с ростом концентрации реагента экстракция Ru (III) увеличивается до наступления состояния насыщения системы, что является важным фактором для определения количества металла.

Состав ионного ассоциата определяли методом сдвига равновесий и изомолярных серий. На рис. 5, б, в, показаны кривые изомолярных се-

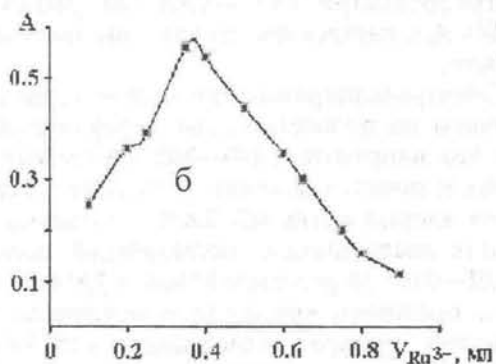
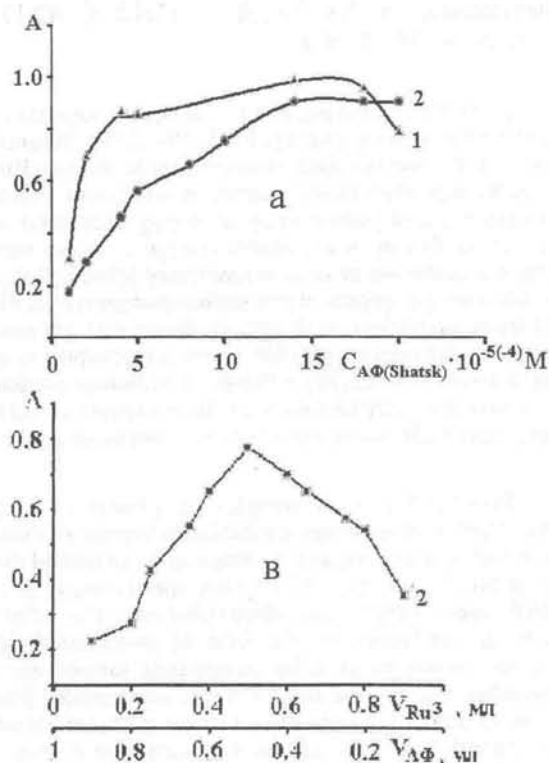


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентраций Shatsk и красителя (а) и от соотношения исходных компонентов (кривые изомолярных серий) (б, в): 1 —  $C_{\text{Shatsk}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $C_{\text{A}\Phi} = 1.0 \cdot 10^{-5}$  М, экстрагент — бутилацетат (а); итоговая концентрация  $\text{Ru} + \text{A}\Phi = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (б); итоговая концентрация  $\text{Ru} + \text{Shatsk} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (в). рН 8.2,  $l = 0.3$  см,  $\lambda = 540$  нм.

рий систем  $\text{Ru} - \text{Shatsk}$ ,  $\text{Ru} - \text{A}\Phi$ , из которых видно, что кривая 1 имеет резкий перегиб при двукратном избытке лиганда, а кривая 2 — в точке соотношений  $\text{M}:\text{A}\Phi = 1:1$ , что отвечает составу ионного ассоциата  $\text{A}\Phi^+[\text{Ru}(\text{HL})_2]^-$ .

При оптимальных условиях комплексообразования и экстракции определены основные химико-аналитические характеристики исследуемого ИА  $\text{Ru}(\text{III})$ : молярный коэффициент поглощения  $\epsilon = (0.4 - 8.5) \cdot 10^5$ , закон Бугера—Ламберта—Бера соблюдается в интервале 0.005—9.9 мг/см<sup>3</sup>,  $K_{\text{H}} = 0.029 \cdot 10^{-9}$ ,  $\lambda_{\text{макс.ком}} = 560$  нм ( $17857 \text{ см}^{-1}$ ).

Реакции комплексообразования не мешают катионы щелочных и щелочно-земельных элементов,  $\text{Cu}^{2+,1+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ , а также анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Мешают определению ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ .

В качестве экстрагентов использовали бензол, толуол, этилацетат, бутилацетат, хлороформ. Наиболее эффективным экстрагентом оказался бутилацетат ( $R = 93.75\%$ ,  $D = 15.00$ ).

Таким образом, нами синтезированы и спектрально охарактеризованы новые комплексные соединения  $\text{Ru}(\text{III})$  с серусодержащим Shatsk, координированным к металлу как в тионной, так и в тиольной таутомерной форме. Установлено,

что в слабокислой среде при  $\text{pH} \geq 6.5$  гидразон переходит в тиольную таутомерную форму, взаимодействует с  $\text{Ru}(\text{III})$  как двухосновная кислота с образованием анионного типа комплексного соединения, которое вступает в реакцию обмена с основным красителем, образуя ионный ассоциат — аналитическую форму экстракционно-фотометрического определения рутения.

В качестве исходных соединений использовали коммерческий трихлорид рутения с содержанием рутения 43.73%, салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона синтезирован по методике [10] и предварительно очищен перекристаллизацией этанолом.

Элементный химический состав комплексов установлен методом рентгеновского микрозонда образцов в таблетках  $\text{KBr}$  (спектрометр  $\text{VRA-30}$ , 45 кВ,  $\text{W}$ -анод, диаметр диафрагмы 7 мм, экспозиция 30 с). Относительная интенсивность  $\text{RuK}_{\alpha}$ -линии —  $0.0676 \pm 0.0004$ , возможная неопределенность по фону —  $\pm 0.0020$ . Относительная интенсивность  $\text{VgK}_{\alpha}$ -линии —  $1.647 \pm 0.005$ , неопределенность по фону —  $\pm 0.0015$ . Для определения концентрации элементов применена программа расчета интенсивностей аналитических рентгеновских линий по методу уравнений связей с фундаментальными параметрами.

ЭСП растворов комплексов записаны на спектрофотометре  $\text{Specord UV-VIS}$  ( $15000 - 45000 \text{ см}^{-1}$ ,  $l = 0.1$  см), инфракрасные ИК-спектры поглощения образцов — в таблетках  $\text{KBr}$  на спектрофотометре  $\text{Specord M80}$ , спектры ЯМР  $^1\text{H}$  — на

спектрофотометре Varian-VXR-300 (300 мГц) в DMSO- $d_6$  с внутренним стандартом тетраметилсиланом.

Электрофореграммы растворов комплексов получены на полосках хроматографической бумаги при напряжении 280—300 В в течение 25—30 мин. В качестве фонового электролита использовали хлорид лития ( $C=0.8$  н. в этаноле).

Для аналитических исследований применяли 0.01—0.001 М растворы Shatsk в ДМФА. В качестве основного красителя использовали коммерческий препарат астрафлорин  $AF^+BF_3^-$ .

Оптическую плотность экстрактов измеряли на фотоколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 ( $l=0.3$ ). Кислотность среды, которую создавали 1 М ацетатной буферной смесью ( $CH_3COOH + CH_3COONa + NaOH$ ), контролировали с помощью pH-метр-милливольтметра НІ 8314 с редоксиметрическим электродом НІ 3131В.

**[Ru(C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>SO)<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (I).** К 25 мл горячего раствора, содержащего 0.058 г RuCl<sub>3</sub> (в минимальном количестве 6 н. HCl) при pH 1.2 прибавили 25 мл горячего раствора, содержащего 0.117 г гидразона в этаноле (M:L=1:2). Смесь нагревали на водяной бане (95 °С) при постоянном смешивании 15 мин в круглодонной двугорлой колбе с обратным холодильником. Через некоторое время выделялся осадок коричневого цвета, который отфильтровывали, промывали водой, эфиром и сушили в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход комплекса — 43.0 %.

Найдено, %: Ru 15.32; N 13.66; C 42.58; H 4.28; Cl 6.12; S 11.02. [Ru(C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>SO)<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: Ru 16.22; N 13.49; C 42.41; H 4.18; Cl 5.70; S 10.28.

**K[Ru(C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>SO)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (II).** К 25 мл горячего раствора, содержащего 0.058 г RuCl<sub>3</sub> (в минимальном количестве 6 н. HCl) при pH 1.3 прибавили 25 мл горячего раствора, содержащего 0.117 г гидразона (в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3–5 капель этанольного раствора 1 М КОН) (M:L=1:2). Смесь нагревали на водяной бане (95 °С) при постоянном перемешивании 15 мин в круглодонной двугорлой колбе с обратным холодильником. Через некоторое время выделялся осадок коричневого цвета, который отфильтровывали, промывали водой, эфиром и сушили в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход комплекса — 46.9 %.

Найдено, %: Ru 15.28; N 13.22; C 42.08; H 4.03; S 10.13; K 6.11. K[Ru(C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>SO)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O.

Вычислено, %: Ru 16.13; N 13.42; C 42.17; H 4.15; S 10.22; K 6.23.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано та досліджено методами елементного хімічного аналізу, ЕСП, ІЧ-, ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопіями та електрофорезу нові комплексні сполуки Ru (III) з саліциліденгідразоном аліттіосемікарбазону (Shatsk). Показано вплив умов синтезу на форму координованого ліганду та будову комплексних сполук, а також можливість використання аніонного комплексу рутенія [RuL<sub>2</sub>]<sup>-</sup>К<sup>+</sup> як аналітичної форми екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей металу. Визначено оптимальні умови проходження реакцій комплексоутворення, екстракції комплексу Ru (III) з Shatsk та основним ціаніновим барвником — астрафлорином. Встановлено склад йонних асоціатів, їх основні хіміко-аналітичні характеристики.

**SUMMARY.** New complex compounds of Ru (III) with allylthiosemicarbazone salicylidenehydrazone (Shatsk) have been synthesized and investigated by elemental chemical analysis, electronic absorption spectroscopy, IR, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, and electrophoresis. The effect of synthesis conditions on the form of coordinated ligand and the nature of complex compounds formed and the possibility of using the anionic ruthenium complex [RuL<sub>2</sub>]<sup>-</sup>К<sup>+</sup> as an analytical form of extraction spectrophotometric determination of trace amounts of metal are shown. The optimal conditions of the occurrence of complexation reactions and extraction of complex of Ru (III) with Shatsk and basic cyanine dye, astraphloxine, have been determined. The composition of ionic associates and their main chemical-analytical characteristics have been determined.

1. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. // Журн. неорган. химии. -1992. -37, № 7. -С. 1474—1490.
2. Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. и др. // Там же. -1989. -34, № 6. -С. 1518—1527.
3. Волков С.В., Орисик С.І., Пехньо В.І. и др. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 3. -С. 3—6.
4. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи химии. -2002. -71, № 11. -С. 1064—1089.
5. Рыбачук Л.Н., Пехньо В.І., Орысык С.І., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 5—9.
6. Волков С.В., Рыбачук Л.Н., Орысык С.І., Пехньо В.І. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 5. -С. 770—778.
7. Пехньо В.І., Костроміна Н.А., Орисик С.І., Рыбачук Л.М. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 7. -С. 22—32.
8. Волков С.В., Орисик С.І., Пехньо В.І., Чундак С.Ю. // Там же. -2001. -67, № 7. -С. 7—12.
9. Саввин С.Б., Гурьева Р.Ф. // Журн. аналит. химии. -1980. -35, № 9. -С. 1818—1830.
10. Химия гидразонов / Под. ред. Ю.П. Китаева. -М.: Наука, 1978.