КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2019, том 45, № 5, с. 270–275

УДК 546.302:547.823

1-ОКСИПИРИДИЛ-2-СЕЛЕНОЛЯТЫ КАДМИЯ(II) И НИКЕЛЯ(II). СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2019 г. Р. К. Аскеров[1, *], А. М. Магеррамов[1], Ж. В. Мацулевич[2], В. К. Османов[2], Г. Н. Борисова[2], В. Н. Хрусталев[3], С. А. Залепкина[4], В. Ф. Смирнов[4], А. В. Борисов[2]

[1]*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*

[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*

[3]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

[4]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

**e-mail: rizvankam@bk.ru*

Поступила в редакцию 20.06.2018 г.
После доработки 02.08.2018 г.
Принята к публикации 05.09.2018 г.

Реакцией обмена 1-оксипиридил-2-селенолята натрия с хлоридами кадмия(II) и никеля(II) синтезированы соответствующие селеноляты кадмия ($C_{20}H_{16}Cd_2N_4O_4Se_4$) (I) и никеля ($C_{10}H_8N_2NiO_2Se_2$) (II). Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура комплексов (CIF files CCDC № 1585246 (I) и 1585251 (II)). Комплекс I образует центросимметричный димер, в котором координационный полиэдр атома кадмия имеет искаженное тригонально-бипирамидальное строение, а атомы селена принимают *транс*-конфигурацию. Комплекс II, включающий сольватную молекулу C_2H_5OH, имеет квадратное строение и является мономером. В отличие от I в комплексе II атомы селена лигандов имеют *цис*-конфигурацию. Кристалическая упаковка в I, II формируется слабыми межмолекулярными водородными связями C–H···O и C–H···Se.

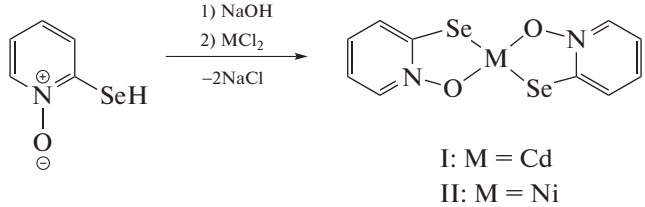
Ключевые слова: 2-селенопиридин-1-оксид, кристаллическая упаковка, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0132344X19030010

Как известно, комплексные соединения на основе 2-меркаптопиридин-1-оксида, такие, например, как цинк и медь пиритион, обладают широким спектром биологической активности и находят коммерческое применение в качестве промышленных фунгицидов и биоцидов в смазочно-охлаждающих жидкостях, производстве лакокрасочных материалов и косметических средств [1–5]. В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию селенорганических соединений, обусловленный их высоким синтетическим потенциалом и практической ценностью [5, 6]. В частности, установлено, что селенсодержащий аналог цинк пиридинтиона – *бис*(2-селенопиридин-1-оксид)цинк(II), – как и соответствующие соли никеля, меди и кадмия, характеризуются значительной фунгицидной и бактерицидной активностью [7–11]. Синтез и данные РСА *бис*(2-селенопиридин-1-оксида)цинка(II) и сольвата бис(2-селенопиридин-1-оксид)никеля(II) с ацетоном описаны в [12, 13].

В настоящей работе представлены результаты РСА новых комплексных соединений на основе 2-селенопиридин-1-оксида (**HL**) – *бис*(2-селенопиридин-1-оксида)кадмия(II) ($C_{20}H_{16}Cd_2N_4O_4Se_4$) (**I**)) и никеля (II) (сольват) ($C_{10}H_8N_2NiO_2Se_2$) (**II** · $\cdot 0.5C_2H_5OH$).

Комплексы I и II синтезированы по следующей схеме:



I: M = Cd
II: M = Ni

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса I. К раствору 0.348 г (2 ммоль) HL в 5 мл этанола при комнатной температуре прибавляли раствор 0.08 г (2 ммоль) NaOH в 5 мл воды и раствор 0.183 г (1 ммоль) $CdCl_2$ в 10 мл воды. Через 10 мин образовавшийся белый осадок отфильтровывали. Продукт промывали водой, этанолом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 0.43 г (94%). $T_{пл}$ = 263–265°C. Использованные для РСА бесцветные кристаллы соединения I получали медленной кристаллиза-

цией его раствора в этаноле при комнатной температуре.

Найдено, %:	C 26.09;	H 1.72;	N 6.05.
Для $C_{20}H_{16}N_4O_4Se_4Cd_2$			
вычислено, %:	C 26.19;	H 1.76;	N 6.11.

Синтез комплекса II. К раствору 0.348 г (2 ммоль) HL в 5 мл этанола при комнатной температуре прибавляли раствор 0.08 г (2 ммоль) NaOH в 5 мл воды и раствор 0.129 г (1 ммоль) $NiCl_2$ в 10 мл воды. Через 10 мин образовавшийся осадок бурого цвета отфильтровывали. Продукт промывали водой, этанолом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 0.39 г (91%). $T_{пл}$ = 282–283°C. Использованные для РСА зеленые кристаллы соединения II получали медленной кристаллизацией его раствора в этаноле при комнатной температуре.

Найдено, %:	C 30.79;	H 2.51;	N 6.47.
Для $C_{11}H_{11}N_2O_{2.5}Se_2Ni$			
вычислено, %:	C 30.88;	H 2.59;	N 6.55.

РСА. Кристаллографические данные для соединений I и II получены на дифрактометре Bruker Smart Apex (ω-сканирование, MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, T = 100 и 296 K). Экспериментальные наборы интенсивностей отражений собраны и интегрированы с помощью программ SMART [14] и SAINT [15] соответственно. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода сольватной молекулы, участвующий в образовании межмолекулярной водородной связи (**ВС**) O(3)–H(3)···O(1) в соединении II, локализован из разностного синтеза электронной плотности и уточнен в изотропном приближении. Остальные атомы H в I и II помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами U_{iso}(H) = 1.2U_{iso}(C). Уточнение структуры и учет поглощения проведены по программным пакетам SHELXTL [16] и SADABS [17]. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1585246 (I), 1585251 (II); ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения I и II образуют два принципиально различных структурных типа. Комплекс I – центросимметричный димер состава $[M_2(SeOPy)_4]$ (рис. 1а). Координационный полиэдр атома кадмия(II) в комплексе I – искаженная тригональная бипирамида с атомами Se(1), Se(2) и O(2*A*) в экваториальной плоскости, атомами O(1) и O(2) в аксиальных положениях, углом O(1)Cd(1)O(2), равным 167.2(1)°. Молекула I имеет собственную симметрию C_2; проходит двойная ось через центр ромба, состоящего из атомов O(2), O(2*A*), Cd(1), Cd(1*A*). Расстояние Cd(1)–Cd(1*A*) в димерном комплексе I 3.680(4) Å, Cd–O 2.269(3)–2.383(3) Å; среднее расстояние Cd···O равно 2.341(3) Å; отклонение индивидуальных значений от среднего не превышает 3σ. Расстояния Cd–Se(1,2) 2.559(5) и 2.563(5) Å соответственно. Длины связей Se(1)–C(1,6) и Se(2)–C(6) 1.879(4) Å и 1.871 Å сопоставимы с суммой ковалентных радиусов атомов Se и C (1.95 Å) [18]. Двугранный угол между плоскостью циклов Cd(1)–Se(1)–C(1)–N(1)–O(1) и Cd(1)–Se(2)–C(6)–N(2)–O(2) равен 32.0(8)°. В комплексе I атомы селена двух лигандов имеют *транс*-конфигурацию.

В кристалле димеры соединения I укладываются в стопки вдоль кристаллографической оси *a*. Между соседними молекулами комплекса I вдоль направления оси *a* существуют межмолекулярные ВС Se···H и O···H. Расстояния Se(2)···H(4*A*) и Se(2)···H(5*A*) ($-x$ + 2, y + 1/2, $-z$ + 3/2) 3.01 и 3.04 Å несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Se и H (3.15 Å) [17]. Расстояние O(2)···H(9*A*) ($-x$ + 1, y – 1/2, $-z$ + 1/2) 2.43 Å находится в интервале 2.15–2.45 Å между средним ван-дер-ваальсовым контактом и специфическим (укороченным) взаимодействием O···H [19] (рис. 2).

Кроме того, между соседними молекулами вдоль оси *a* имеется короткий межмолекулярный контакт C(3)···C(10). Расстояние C···C (3.309(6) Å) соответствует слабому вторичному взаимодействию C···C (между 3.27 и 3.42 Å [19]).

Избранные длины связей и валентные углы в соединении I представлены в табл. 2.

Мономер соединения II состава $[M(SeOPy)_2]$ включает сольватную молекулу C_2H_5OH (в соотношении 1 : 0.5) (рис. 1б). Атом никеля имеет искаженную квадратную координацию атомами селена Se(1) и Se(2), а также O(1) и O(2) двух лигандов. Среднее отклонение от плоскости квадрата четырех атомов, координированных с атомом никеля(II), составляет 0.038 Å. Углы ONiO 85.4(1)° и SeNiSe 94.61(3)° характеризуют отклонения от идеального квадратного расположения донорных атомов. Молекула II почти плоская; среднее отклонение всех атомов от ее среднеквадратичной плоскости составляет 0.039 Å. Длины связей Ni(1)–O(1, 2) и Ni(1)–Se(1, 2) (1.863(3), 1.875(3) и 2.2473(7), 2.2495(7) Å соответственно) близки к аналогичным расстояниям в изоструктурном комплексе никеля [12]. Расстояния Se(1)–C(1) и Se(2)–C(6) в II (1.894(5) и 1.888(4) Å) сопостави-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I и II

Параметры	Значение	
	I	II
M	917.01	427.85
Размеры кристалла, мм	0.620 × 0.340 × 0.210	0.150 × 0.090 × 0.060
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$C2/c$
a, Å	8.3134(5)	16.4116(11)
b, Å	10.3852(6)	7.7854(5)
c, Å	13.8060(8)	21.8567(15)
β, град	94.2860(10)	92.4954(11)
V, Å^3	1188.63(12)	2790.0(3)
Z	2	8
ρ(выч.), г/см^3	2.562	2.037
μ, мм$^{-1}$	7.950	6.608
F(000)	856	1656
T_{min}; T_{max}	0.0073; 0.0524	0.7457; 0.3398
Область сбора данных по θ, град	2.5–33.0	1.9–28.0
Измерено отражений	18447	13949
Независимых отражений	4510	3446
Число уточняемых параметров	154	181
GOOF	1.072	1.007
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0486	0.0518
wR_2 (все данные)	0.1432	0.1128
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$), e Å^{-3}	−2.059/2.975	−1.224/1.457

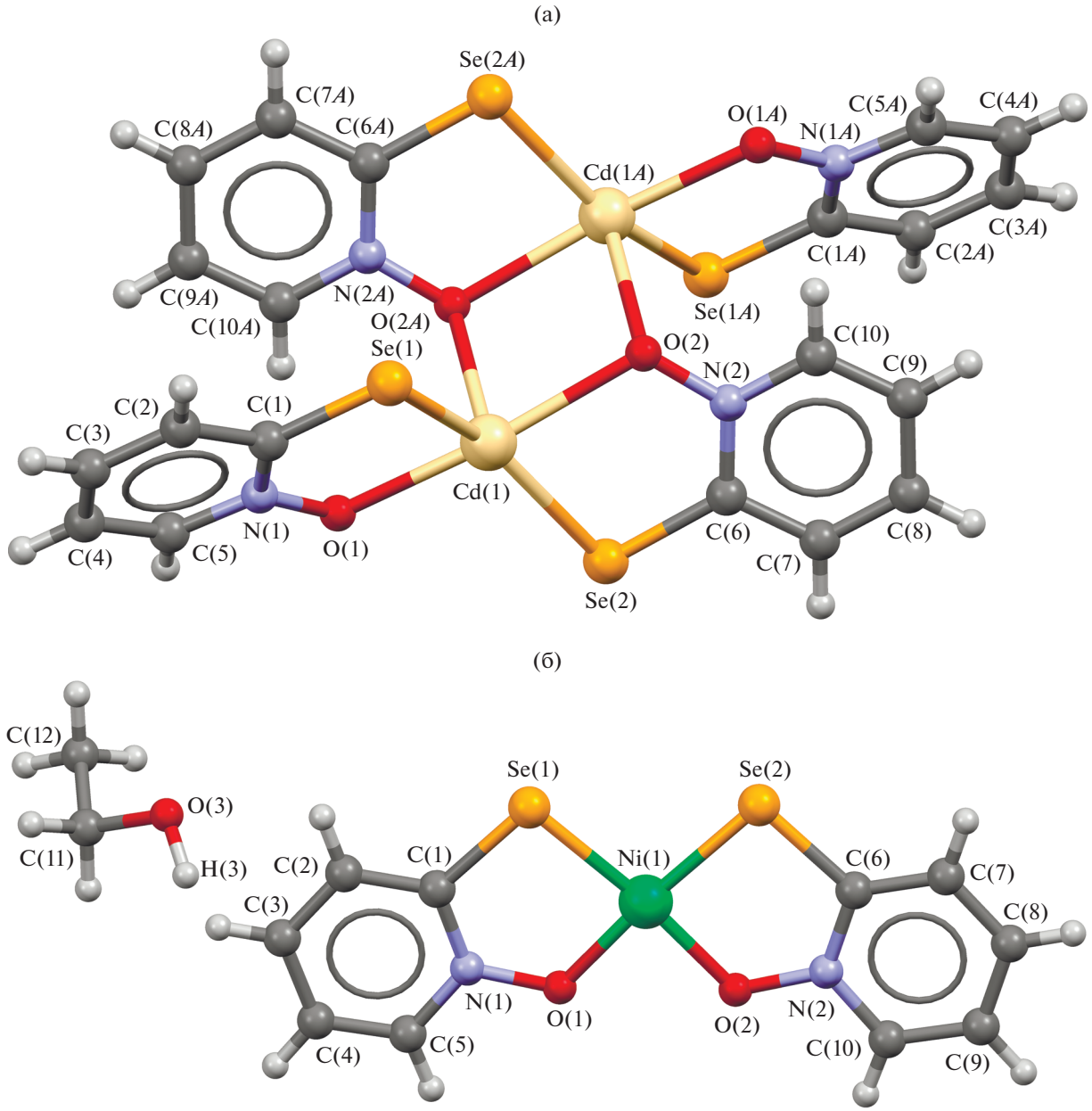


Рис. 1. Молекулярная структура соединений I (а) и II (б).

мы с суммой ковалентных радиусов атомов Se и C (1.95 Å) [18]. Двугранный угол между плоскостями Ni(1)–O(1)–Se(1)–N(1)–C(1) и Ni(1)–O(2)–Se(2)–N(6)–C(6) равен 3.54(9)°.

В отличие от комплекса I в II атомы селена лигандов имеют *цис*-конфигурацию.

В кристалле плоские молекулы II образуют попарно связанные димеры за счет слабых контактов O···H–C (O(2)···H(10*A*) (–*x*, *y*, –*z* + 1/2)) (C–H 0.93, H···O 2.40 Å, угол C–H···O 162°) (рис. 3а).

Помимо перечисленных выше межмолекулярных контактов в кристалле комплекса II имеются дополнительные ВС Se···H и O···H с расстояниями на уровне укороченных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Расстояния Se(2)···H(5*A*) (*x* – 1/2, *y* – 1/2, *z*) и (Se(1)···H(9*A*) (*x*, –*y* + 2, *z* – 1/2)) 2.92 и 3.13 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Se и H (3.15 Å) [17] (рис. 3б). Расстояния O···H между сольватной молекулой этанола и молекулой комплекса II (O(1)···H(3*A*) (–*x*, –*y* + 1, –*z* + 1)) и (O(3)···H(7*A*) (–*x* + 1/2, –*y* + 3/2, –*z* + 1)) имеют значения 2.15 и 2.42 Å, и находятся

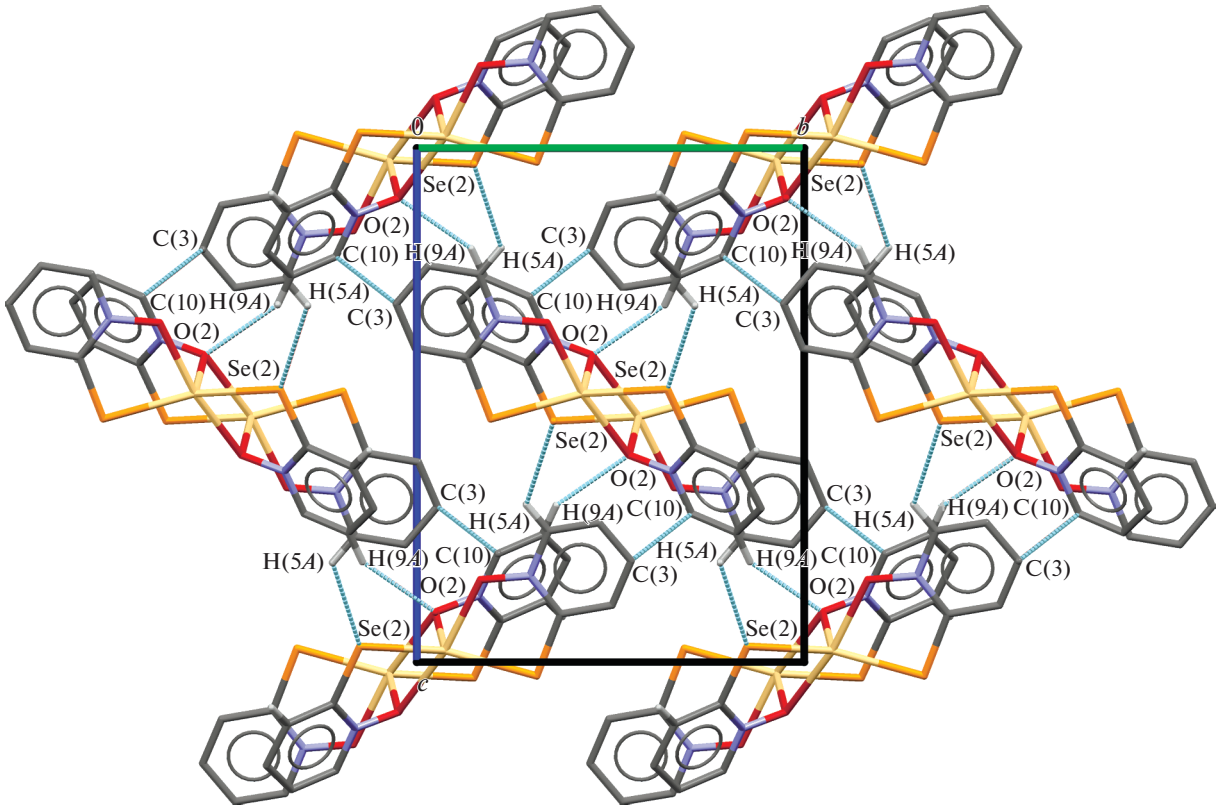


Рис. 2. Фрагменты кристаллической упаковки соединения I в проекции на плоскость *b*0*c*. Пунктирными линиями показаны контакты Se···H, O···H и C···C. Атомы водорода, не участвующие в межмолекулярных водородных контактах, для наглядности удалены.

Таблица 2. Избранные длины валентных связей, валентные углы в соединении I и II

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
	I		
Cd(1)–O(1)	2.269(3)	Se(1)–C(1)	1.879(4)
Cd(1)–O(2)	2.373(3)	Se(2)–C(6)	1.872(4)
Cd(1)–O(2*A*)	2.383(3)	O(1)–N(1)	1.333(4)
Cd(1)–Se(1)	2.5586(5)	O(2)–N(2)	1.343(4)
Cd(1)–Se(2)	2.5629(5)		
	II		
Ni(1)–O(1)	1.863(3)	Se(2)–C(6)	1.887(5)
Ni(1)–O(2)	1.875(3)	O(1)–N(1)	1.359(4)
Ni(1)–Se(2)	2.2473(7)	O(2)–N(2)	1.346(5)
Ni(1)–Se(1)	2.2495(7)	O(3)–C(11)	1.426(3)
Se(1)–C(1)	2.5629(5)	C(11)–C(12)	1.503(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
	I		
O(2*A*)Cd(1)Se(1)	98.56(7)	O(1)Cd(1)O(2)	167.17(11)
O(1)Cd(1)Se(2)	99.96(7)	O(1)Cd(1)O(2*A*)	90.23(11)
O(2)Cd(1)Se(2)	77.65(7)	O(2)Cd(1)O(2*A*)	78.58(10)
O(2*A*)Cd(1)Se(2)	106.85(7)	O(1)Cd(1)Se(1)	81.26(7)
Se(1)Cd(1)Se(2)	154.536(17)	O(2)Cd(1)Se(1)	106.41(7)
Cd(1)O(2)Cd(1*A*)	101.42(10)		
	II		
O(1)Ni(1)O(2)	85.36(13)	Se(2)Ni(1)Se(1)	94.61(2)
O(1)Ni(1)Se(2)	175.07(9)	C(1)Se(1)Ni(1)	92.85(12)
O(2)Ni(1)Se(2)	89.91(10)	C(6)Se(2)Ni(1)	93.21(13)
O(1)Ni(1)Se(1)	90.19(9)	N(1)O(1)Ni(1)	119.5(2)
O(2)Ni(1)Se(1)	174.58(10)	N(2)O(2)Ni(1)	119.4(2)

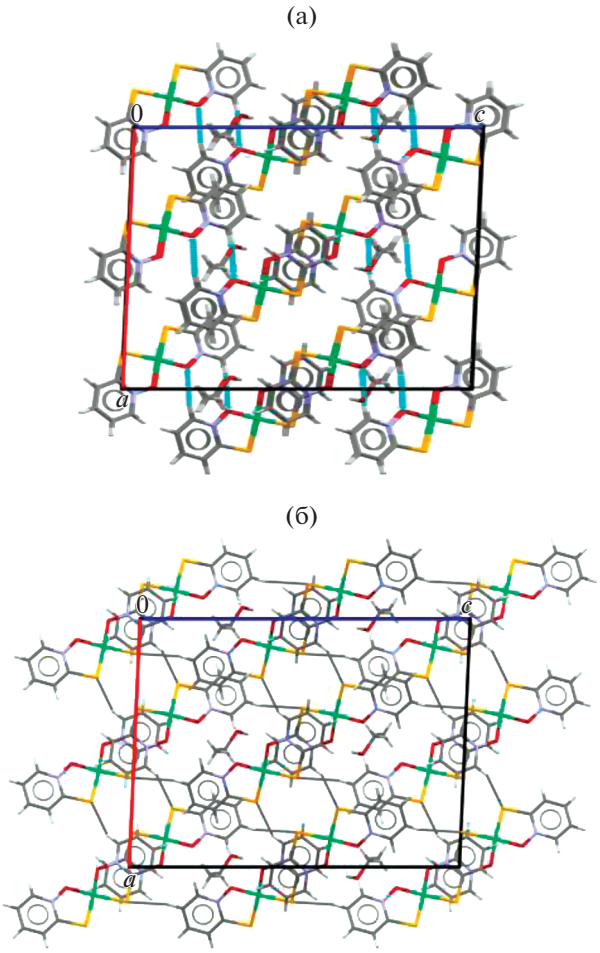


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения II в проекции на плоскость *a*0*c*. Пунктирными линиями показаны контакты O···H (а) и Se···H (б).

в интервале 2.15–2.45 Å между специфическим (укороченным) и средним ван-дер-ваальсовым взаимодействием O···H [19].

Избранные длины валентных связей и валентные углы в соединении II представлены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barnett B.L., Kretschmar H.C., Hartman F.A.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 8. P. 1834.
2. *Chandler C.J., Segel I.H.* // Antimicrob. Agents Chemother. 1978. V. 14. № 1. P. 60.
3. *Ermolayeva E., Sanders D.* // Appl. Environ. Microbiol. 1995. V. 61. № 9. P. 3385.
4. *Соломон Т., Синклер-Дэй Д.Д., Финни А.Э.* Пат. РФ. № 2415168 // Бюл. изобр. 2011. № 9. С. 250.
5. *Dahllöf I., Grunnet K., Haller R. et al.* Tema Nord. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 2005. 33 p.
6. *Reeder N.L., Xu J., Youngquist R.S.* // Brit. J. Dermatol. 2011. V. 165. № 2. P. 9.
7. *Banerjee B., Koketsu M.* // Coord. Chem. Rev. 2017.V. 339. P. 1047.
8. Handbook of Chalcogen Chemistry / Ed. Devillanova F. Cambridge: RSC Press, 2007. 889 p.
9. *Henderson R., Rothgery, E.F., Schnieder H.A.* Pat. USA № 4496559. Washington (DC, USA), Patent and Trademark Office, 1985.
10. *Залепкина С.А., Смирнов В.Ф., Борисов В.А. и др.* // Фундаментальные исследования. 2015. № 10. С. 25.
11. *Залепкина С.А., Артемьева М.М., Безруков М.Е. и др.* // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 56.
12. *Ma D.-L., Zhang H.-J., Shen Z., Niu D.-Z.* // Crystal Z. Kristallogr. 2009. V. 224. P. 327.
13. *Niu D.-Z., Ma D.-L., Gao F., Xie L.-Y.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. P. 283.
14. SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 5.632. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2005.
15. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.34A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2014.
16. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Absorption Correction. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1996.
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
18. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
19. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 446.