

УДК 547.792,543.442.3,543.429.23,544.022.4

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ 1-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,4-ДЕГИДРО-5H-ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОНА И 1-(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,4-ДЕГИДРО-5H-ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОНА С ХЛОРИДОМ КАДМИЯ

© 2021 г. Р. К. Аскеров¹*, В. К. Османов², О. Н. Ковалева², Е. В. Баранов³, Г. К. Фукин³, Д. Г. Фукина⁴, А. В. Боряков⁴, А. М. Магеррамов¹, А. В. Борисов²

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

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

³Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

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

*e-mail: rizvankam@bk.ru

Поступила в редакцию 21.03.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 19.04.2021 г.

Реакцией 1-(4-метокси-фенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона (HL¹) и 1-(2-метокси-фенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона (HL²) с хлоридом кадмия синтезированы новые комплексные соединения [Cd(μ-L¹)₂]_n (I), [Cd(μ-L²)(μ-Cl)(μ-DMSO)]_n (III), [Cd₂(μ-L²)(μ-Cl)₃(μ-DMSO)DMSO/EtOH]_n (IV). Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура комплексов (CIF files CCDC № 1993455 (I), 1869249 (III), 1993497 (IV)). Комплексы I, III и IV имеют одномерное полимерное строение. В кристаллической ячейке I, III и IV между одномерными полимерными цепочками существуют контакты O⋯H, Cl⋯H и C⋯S. Комплексы III и IV содержат в своем составе молекулы диметилсульфоксида. Обнаружено, что при прочих равных условиях взаимодействие молекул HL¹ или HL² с хлоридом кадмия в этиловом спирте приводит к образованию комплексов I или II разного состава. Методом РЭМ установлено содержание атома хлора в комплексе II, тогда как в I, согласно данным РСА, хлор отсутствует.

Ключевые слова: 1-(4-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тион, 1-(2-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тион, полимерные комплексы кадмия(II), кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X21110013

N-замещенные меркаптотетразолы и другие пятичленные гетероциклические тиолы, содержащие атом азота рядом с группой C–SH за счет таутомерии могут существовать как в тионной, так и в тиольной формах [1–4]. Однако считается, что более устойчивой для меркаптотетразолов и других подобных гетероциклических соединений является тионная форма [1]. Кроме того, в присутствии оснований они могут образовывать тиолят-анионы. Обладая несколькими электронодонорными центрами, такие формы реагентов могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов в реакциях комплексообразования с различными металлами для получения разнообразных комплексов и супрамолекулярных структур [5–13]. Формы N-замещенных меркаптотетразолов и способы их координации с атомами металлов (A–D) приведены на схеме 1.

Ранее были изучены реакции 1-фенил-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона и 1-(4-фторфенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тиона с хлоридом кадмия и методом РСА установлены структуры полученных комплексов [2, 5]. Оба комплекса являются полимерными и имеют цепочечное строение. В [3] представлена структура продукта реакции 1-(2-метоксифенил)-1H-тетразол-5-тиолята натрия с хлоридом кадмия.

В настоящей работе, являющейся продолжением наших исследований [2, 3], синтезированы комплексы хлорида кадмия(II) с 1-(4-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тионом (HL¹) и 1-(2-метоксифенил)-1,4-дегидро-5H-тетразол-5-тионом (HL²) (схема 2) – [Cd(μ-L¹)₂]_n (I), [Cd(μ-L²)(μ-Cl)(μ-DMSO)]_n (III), [Cd₂(μ-L²)(μ-Cl)₃(μ-DMSO)DMSO/EtOH]_n (IV) – при различных условиях и изучено их строение методом РСА.

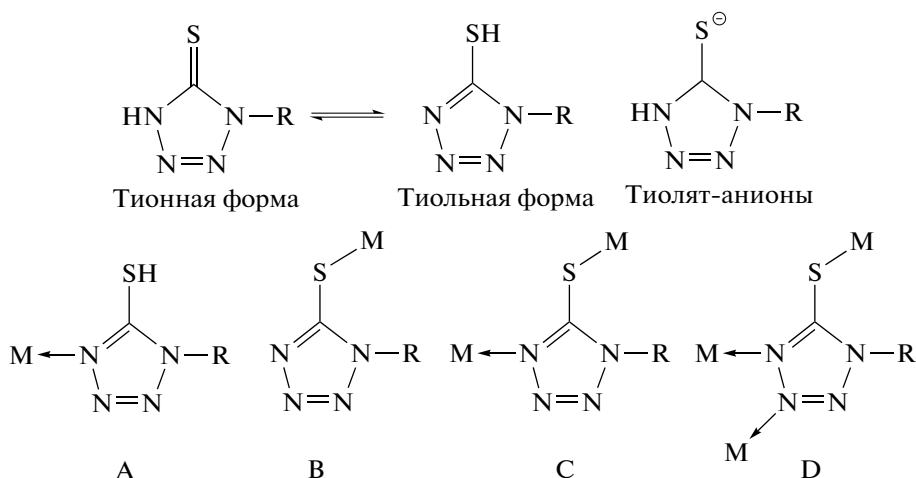


Схема 1.

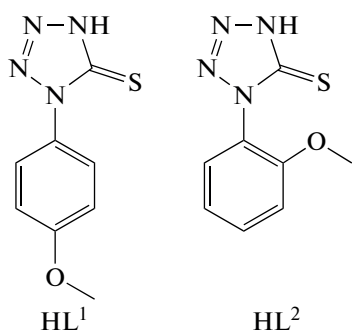


Схема 2.

Изучить методом РСА строение комплекса II нам не удалось, однако с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением рентгеновского микроанализа было установлено, что в комплексе II содержатся атомы хлора в соотношении с атомами кадмия и серы $\text{Cl} : \text{S} : \text{Cd} = 1 : 1 : 1$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты NaN_3 , CdCl_2 (квалификации не ниже “х. ч.”), *n*-метоксифенилизотиоцианат (Acros Organics, Бельгия) использовали без дополнительной очистки. Тион HL^2 получали по методике, приведенной в [3].

Синтез HL^1 выполняли по методике, аналогичной для HL^2 . Выход (47%), белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$, $T_{\text{разл}} = 160\text{--}1161^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.70 (м., 2H, Ph), 7.12 (м., 2H, Ph), 3.82 (с., 3H, OCH_3).

Найдено, %: C 46.25; H 3.78; N 26.83.
Для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{OS}$
вычислено, %: C 46.15; H 3.85; N 26.92.

Синтез комплекса I. К раствору 0.416 г (2 ммоль) тиона HL^1 в 25 мл кипящего абсолютного этанола прибавляли раствор 0.184 г (1 ммоль) безводного CdCl_2 в 15 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь кипятили 5 ч и охлаждали до 20°C . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл этанола и сушили при 353 К. Вещество для РСА перекристаллизовывали из этанола. Выход I 0.205 г (39.7%), белый порошок. $T_{\text{пл}} = 238\text{--}240^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.63 (д., 2H, $J = 8.0$ Гц, Ph), 7.08 (д., 2H, $J = 8.0$ Гц, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3).

Найдено, %: C 36.38; H 2.68; N 21.44.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{Cd}$
вычислено, %: C 36.50; H 2.66; N 21.29.

Синтез комплекса II. К раствору 0.832 г (4 ммоль) тиона HL^2 в 50 мл кипящего абсолютного этанола прибавляли раствор 0.368 г (2 ммоль) безводного CdCl_2 в 25 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь кипятили 5 ч и охлаждали до 20°C . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл этанола и сушили при 353 К. Выход II 0.685 г, белый порошок. $T_{\text{пл}} = 224\text{--}225^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.52 (м., 1H, Ph), 7.34 (д.д., 1H, $J = 8.0$, 1.6 Гц, Ph), 7.24 (д., 1H, $J = 8.5$ Гц, Ph), 7.08 (м., 1H, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3). Найдено, %: C 28.40; H 2.87; N 15.42.

Синтез комплекса III. Соединение получено кристаллизацией комплекса II из ДМСО. Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} > 190^\circ\text{C}$ (с разл.). ЯМР ^1H (DMSO-d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.52 (м., 1H, Ph), 7.34 (д.д., 1H, $J = 8.0$, 1.6 Гц, Ph), 7.24 (д., 1H, $J = 8.5$ Гц, Ph), 7.08 (м., 1H, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3).

Синтез комплекса IV. К раствору 0.416 г (2 ммоль) тиона HL^2 в смеси 27 мл абсолютного этанола и

3.85 мл ДМСО при 20°C прибавляли раствор 0.184 г (1 ммоль) безводного CdCl_2 в 15 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь выдерживали 168 ч при 20°C, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл этанола и сушили при 353 К. Вещество для РСА использовали без дополнительной перекристаллизации. Выход IV 0.158 г (23.8%), белый порошок. $T_{\text{пл}} > 200^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 7.52 (м., 1H, Ph), 7.34 (д.д., 1H, $J = 8.0, 1.6$ Гц, Ph), 7.24 (д., 1H, $J = 8.5$ Гц, Ph), 7.08 (м., 1H, Ph), 3.81 (с., 3H, OCH_3).

Найдено, %: C 21.83; H 2.83; N 8.36.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2\text{Cl}_3\text{Cd}_2$
вычислено, %: C 21.74; H 2.87; N 8.45.

Температуры плавления (разложения) определяли в вакуумированных запаянных капиллярах (приводятся без поправки). Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Agilent DD2 400 с рабочей частотой 400 МГц в режиме внутренней стабилизации полярно-резонансной линии 2H в CdCl_2 при 20°C. Химические сдвиги указаны в миллионных долях (м.д.) относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Микрофотографии образцов соединения II получали методом РЭМ на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с диаметром пучка электронов около 5 нм и током зонда ниже 0.5 нА. Исследование топографии поверхности образцов проводили с использованием низкоэнергетичных вторичных электронов и отраженных электронов. Исследование элементного состава образцов проводили с помощью рентгеновского микрозондового анализа (РМА) с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ (РФА) соединения II (порошок) и CdCl_2 проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 с использованием Ni-фильтра (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале 2θ 10°–60° со скоростью 1°/мин. Элементный анализ выполняли на приборе vario EL cube.

РСА соединений I и III получены на дифрактометре Bruker Smart Apex, для соединения IV – на дифрактометре Bruker D8 QUEST (ω -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). 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_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Обнаружено, что в кристалле соединения IV молекула ДМСО разупорядочена с молекулой этанола в соотношении заселенностей 0.78 : 0.22 соответственно. Атом водорода сольватной молекулы этанола в соединении IV локализован из разностного синтеза

электронной плотности и уточнен в изотропном приближении. Координаты остальных атомов водорода в I, III и IV рассчитаны из геометрических соображений и уточнены с фиксированными позиционными (модель “наездника”) и тепловыми параметрами ($1.5U_{\text{изо}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{изо}}(\text{C})$ для всех остальных групп). Уточнение структуры и учет поглощения проведены с использованием программных пакетов SHELXTL [16] и SADABS [17]. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов соединений I, III и IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентных углов – в табл. 2.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1993455 (I), 1869249 (III), 1993497 (IV); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что N-замещенные меркаптотетразолы с хлоридом кадмия образуют различные одномерные комплексы цепочечного строения [2–4].

В данной работе мы получили четыре новых комплекса I–IV при взаимодействии HL^1 или HL^2 с хлоридом кадмия. Строение полученных соединений I, III, IV установлено методом РСА.

В кристалле соединение I представляет собой одномерный полимерный комплекс состава $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^1)_2]_n$ (рис. 1а), идентичный по строению комплексам, полученным в [2, 5]. Структурообразующим звеном полимерного комплекса является комплекс кадмия $\text{Cd}(\text{L}^1)_2$ с двумя симметричными тионовыми лигандами L^1 (рис. 1б), которые связаны между собой поворотной осью C_2 , проходящей через атом Cd(1). Полимерная цепочка I формируется синдиотактическим чередованием кадмиевых комплексов $\text{Cd}(\text{L}^1)_2$, Cd(1A), Cd(1), Cd(1B), Cd(1D) и т.д. вдоль кристаллографической оси c . Координационное окружение катиона кадмия Cd(1) представляет собой искаженный тетраэдр, в вершинах которого расположены два атома азота N(4), N(4)' двух симметричных лигандов L^1 и два атома серы S(1A), S(1B)' от двух соседних комплексов $\text{Cd}(\text{L}^1)_2$ (A и B) в цепочке. Таким образом, мостиковый лиганд L^1 в полимерной цепочке координируется бидентатно атомами N(4) и S(1) на двух соседних атомах кадмия. Расстояния Cd–S и Cd–N (2.506(11) и 2.233(3) Å соответственно) близки к аналогичным длинам связей в ранее опубликованных комплексах (2.497(11)–2.503(23) Å и 2.228(4)–2.245(70) Å) [2–4]. Углы SCdS и NCdN в I равны 100.01(5)° и 97.75(16)° соответственно.

Двугранный угол между плоскостями тетразольного и фенильного циклов в I составляет 50.14(16)°.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I, III и IV

Параметры	Значение		
	I	III	IV
Брутто-формула	$C_{16}H_{14}N_8O_2S_2Cd$	$C_{10}H_{13}N_4O_2S_2ClCd$	$C_{12}H_{19}N_4O_3S_{2.22}Cl_3Cd_2$
<i>M</i>	526.87	433.21	669.47
Температура, К	296(2)	296(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм ³	0.270 × 0.173 × 0.095	0.130 × 0.100 × 0.070	0.200 × 0.080 × 0.080
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	23.549(5)	8.4924(4)	12.3628(4)
<i>b</i> , Å	11.342(3)	7.5183(3)	12.9467(5)
<i>c</i> , Å	7.5391(18)	11.9066(5)	14.2464(5)
α, град	90	90	90
β, град	106.592(4)	90.2446(7)	105.2140(10)
γ, град	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1929.8(8)	760.21(6)	2200.32(14)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ(выч.), г/см ³	1.813	1.893	2.021
μ, мм ⁻¹	1.380	1.891	2.527
<i>F</i> (000)	1048	428	1302
Область сбора данных по θ, град	28	30	30
Измерено отражений	9176	8627	35817
Независимых отражений	2313	4230	6433
Число уточняемых параметров	132	184	281
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0419	0.0227	0.0234
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0814	0.0409	0.0494
GOOF	1.001	1.001	1.036
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max}	0.6061; 0.7461	0.6837; 0.7461	0.652; 0.802
Остаточная электронная плотность (ρ _{min} /ρ _{max}), e Å ⁻³	-0.747/1.268	-0.371/0.491	-0.670/0.788

1D-цепочка комплекса I содержит восьмичленный цикл {–S–C=N→Cd–S–C=N→Cd} в конформации “кресло” (рис. 1в). Расстояние между атомами металлов Cd⋯Cd в I равно 4.196(8) Å. Метильная группа в *n*-метоксифенильном фрагменте в соединении I находится в плоскости фенильного цикла (среднеквадратичное значение (rms) = 0.0173 Å). Торсионный угол MeOC^{Ph}C^{Ph} составляет –2.4(6)°. Одномерные цепочки комплекса I в кристалле расположены вдоль оси *c*.

Полимерные цепочки I, параллельные оси *c*, укладываются ровными без сдвигов рядами вдоль оси *a* (рис. 1б). Между соседними рядами полимерных цепочек наблюдаются контакты O⋯H (расстояние O(1)⋯H(3A) равно 2.656(4) Å) [18, 19].

В отличие от комплекса I нам не удалось установить методом РСА строение соединения II –

продукта реакции HL² с хлоридом кадмия. Поэтому для установления элементного состава был проведен анализ соединения II методом РЭМ с применением рентгеновского микроанализа. Оказалось, что в отличие от комплекса I и комплексов, полученных в [2, 5], соединение II содержит в своем составе атомы хлора. Исследование показало, что полученный порошок представляет собой частицы размером около 200 нм, которого недостаточно для проведения РСА, однако на картах распределения элементов видно, что элементы S, Cl и Cd расположены по образцу равномерно. Кроме того, исследование индивидуальных частиц показывает, что их состав совпадает между собой.

В табл. 3 представлены результаты определения состава соединения II без учета углерода. Показано, что соотношение атомов хлора, кадмия и

Таблица 2. Основные длины связей (d) и валентные (ω) углы в соединениях I, III и IV

I			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–N(4)	2.233(3)	S(1)–C(1)	1.725(4)
Cd(1)–S(1A)	2.506(11)	N(4)–C(1)	1.336(5)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(4)Cd(1)N(4)'	97.75(16)	N(4)Cd(1)S(1B)'	117.19(9)
N(4)Cd(1)S(1A)	112.86(9)	S(1A)Cd(1)S(1B)'	100.01(5)
III			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–S(1C)	2.574(9)	Cd(1)–Cl(1C)	2.718(9)
Cd(1)–N(4)	2.34(2)	Cd(1)–O(2)	2.369(3)
Cd(1)–Cl(1)	2.604(9)	Cd(1)–O(2C)	2.413(3)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(4)Cd(1)O(2)	90.07(9)	O(2C)Cd(1)Cl(1C)	80.46(6)
N(4)Cd(1)O(2C)	87.56(9)	S(1C)Cd(1)Cl(1)	102.23(3)
O(2)Cd(1)O(2C)	173.99(5)	N(4)Cd(1)Cl(1C)	94.96(7)
N(4)Cd(1)S(1C)	159.40(7)	O(2)Cd(1)Cl(1C)	94.24(6)
O(2)Cd(1)S(1C)	99.79(6)	O(2C)Cd(1)Cl(1)	106.11(6)
O(2C)Cd(1)S(1C)	84.21(6)	S(1C)Cd(1)Cl(1C)	83.85(3)
N(4)Cd(1)Cl(1)	80.34(7)	Cl(1)Cd(1)Cl(1C)	171.61(3)
O(2)Cd(1)Cl(1)	78.90(6)		
IV			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–O(2)	2.373(15)	Cd(2)–Cl(1)	2.560(6)
Cd(1)–N(3A)	2.459(18)	Cd(2)–O(3)	2.323(9)
Cd(1)–S(1)	2.569(6)	Cd(2)–O(2)	2.334(15)
Cd(1)–Cl(1)	2.579(6)	Cd(2)–Cl(2)	2.562(6)
Cd(1)–Cl(2A)	2.598(5)	Cd(2)–Cl(3)	2.564(6)
Cd(1)–Cl(3A)	2.646(6)	Cd(2)–N(4)	2.398(17)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(2)Cd(1)N(3A)	78.89(6)	O(3)Cd(2)O(2)	82.3(3)
O(2)Cd(1)S(1)	100.22(4)	O(3)Cd(2)N(4)	164.7(2)
N(3A)Cd(1)S(1)	175.49(5)	O(2)Cd(2)N(4)	88.66(6)
O(2)Cd(1)Cl(1)	81.76(4)	O(2)Cd(2)Cl(1)	82.92(4)
N(3A)Cd(1)Cl(1)	86.12(4)	N(4)Cd(2)Cl(1)	88.53(4)
S(1)Cd(1)Cl(1)	98.156(19)	O(3)Cd(2)Cl(2)	83.3(3)
O(2)Cd(1)Cl(2A)	159.81(4)	O(2)Cd(2)Cl(2)	91.61(4)
N(3A)Cd(1)Cl(2A)	81.34(4)	N(4)Cd(2)Cl(2)	84.67(4)
S(1)Cd(1)Cl(2A)	99.81(2)	Cl(1)Cd(2)Cl(2)	171.38(19)
Cl(1)Cd(1)Cl(2A)	92.87(2)	O(3)Cd(2)Cl(3)	98.1(3)
O(2)Cd(1)Cl(3A)	96.23(4)	O(2)Cd(2)Cl(3)	179.45(4)
N(3A)Cd(1)Cl(3A)	85.58(4)	N(4)Cd(2)Cl(3)	90.97(5)
S(1)Cd(1)Cl(3A)	90.13(2)	Cl(1)Cd(2)Cl(3)	96.663(19)
Cl(1)Cd(1)Cl(3A)	171.69(2)	Cl(2)Cd(2)Cl(3)	88.759(19)
Cl(2A)Cd(1)Cl(3A)	86.28(2)		

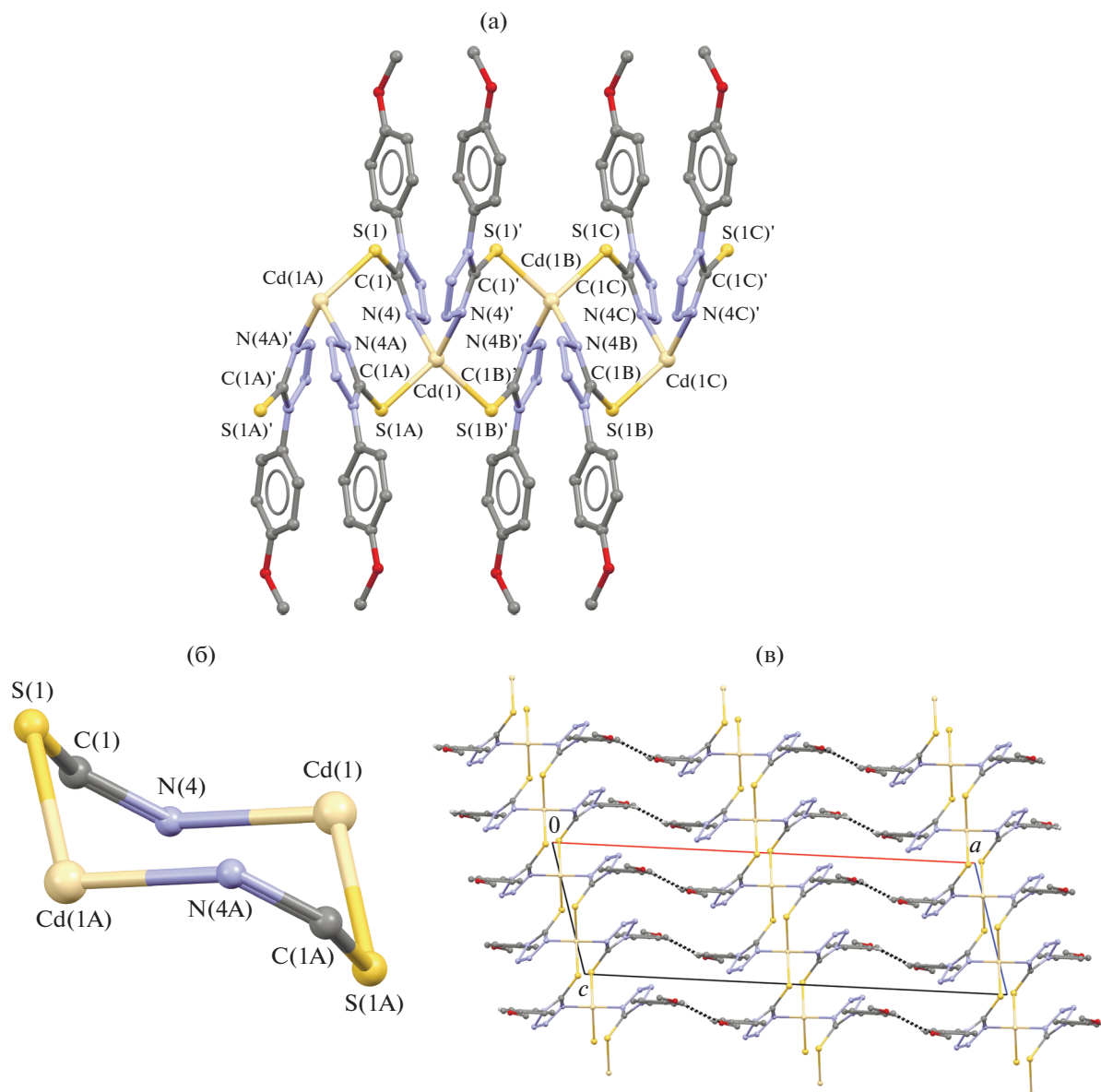


Рис. 1. Фрагмент 1D-цепочки полимерного комплекса I (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью) (а); фрагмент каркаса одномерной цепи комплекса I в конформации “кресла” (б); фрагмент кристаллической упаковки комплекса I в проекции $a0c$ (пунктирными линиями указаны контакты $O\cdots H$, атомы водорода, не участвующие в водородных контактах, удалены) (в).

серы составляет примерно $Cl : S : Cd = 1 : 1 : 1$, погрешность измерения 0.1 ат. %.

Методом РФА примесей хлорида кадмия в соединении II (порошок) не обнаружено (рис. 2). Отсутствие на рентгенограмме рефлексов, отвечающих хлориду кадмия, а также однородность элементного состава свидетельствуют о том, что полученная фаза соединения II индивидуальна. В спектре ЯМР соединения II отсутствуют сигналы исходного лиганда HL^2 , что также говорит о том, что вещество II – индивидуальное соединение.

Результаты РСА комплекса III, полученного перекристаллизацией соединения II в диметилсульфоксиде, согласуются с результатами анализа РЭМ комплекса II. Комплекс III также содержит атомы хлора, кадмия и серы в соотношении 1 : 1 : 1. Кроме того, методом РСА было установлено, что комплекс III включает в себя молекулы ДМСО.

Соединение III имеет одномерное цепочечное строение состава $[Cd(\mu-L^2)(\mu-Cl)(\mu-DMSO)]_n$. Координационное окружение катиона кадмия представляет собой искаженный октаэдр, в основании которого расположены два атома O(2) и O(2C)

Таблица 3. Результаты исследования состава соединения II методом РЭМ

Элемент	S, ат. %	Cl, ат. %	Cd, ат. %
Усреднение	31.98	33.14	34.88
Стандартное отклонение	0.23	0.12	0.3
Нормировка на Cd	0.92	0.95	1

двух молекул ДМСО и два атома хлора Cl(1), Cl(1C). Аксиальные позиции занимают атомы N(4) и S(1C) двух лигандов L². Угол N(4)Cd(1)S(1C) равен 159.39(7)°. Расстояния Cd(1)–S(1C) и Cd(1)–N(4) имеют значения 2.574(9) и 2.34(2) Å соответственно. Сумма валентных углов между экваториальными заместителями составляет 360°. Расстояния Cd(1)–Cl(1, 1C) и Cd(1)–O(2, 2C) равны 2.604(9), 2.718(9) и 2.369(3), 2.413(3) Å соответственно.

Двугранный угол между плоскостями тетраэдрического и фенильного циклов в III составляет 84.93(14)°. Метильная группа в *o*-метоксифенильном фрагменте в III находится в плоскости фенильного кольца (rms = 0.04 Å). Торсионный угол MeOC^{Ph}C^{Ph} равен 4.3(6)° (табл. 2).

Молекулы лиганда L² в комплексе III проявляют бидентатные свойства, располагаясь поочередно сверху и снизу вдоль одномерной цепи, образуя мостиковые связи между двумя соседними атомами металла Cd (рис. 3а).

Повторяющееся звено каркаса одномерной цепочки комплекса III находится в конформации “кресло” (рис. 3б). Атомы кадмия Cd(1A) и Cd(1C) выходят из средней плоскости Cl(1)O(2)Cd(1)–Cl(1C)O(2C) (rms = 0.0352 Å) на 0.909 и 0.738 Å соответственно. Двугранные углы между плоскостями

Cd(1A)Cl(1)O(2) и Cl(1)O(2)Cd(1), Cd(1)O(2C)–Cl(1C) и O(2C)Cl(1C)Cd(1C) одинаковы 25.48(8)°. Расстояние между атомами кадмия в цепи III равно 3.77(5) Å.

В кристаллической упаковке одномерные цепочки комплекса III расположены вдоль оси *b*. Между соседними одномерными цепочками III наблюдаются Cl...H контакты (расстояние Cl(1)...H(9A) 2.866(11) Å и находится в интервале между сокращенным и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями (между 2.67 и 2.97 Å [14]) (рис. 3в).

В отличие от III соединение IV было получено при взаимодействии HL² с хлоридом кадмия в смеси этанол : диметилсульфоксид в соотношении 9 : 1 при длительном выдерживании при 20°C. Комплекс IV, так же как III, содержит молекулы ДМСО и атомы хлора.

Соединение IV кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе *P*2₁/*n* и имеет одномерное цепочечное строение состава [Cd₂(μ-L²)(μ-Cl)₃(μ-DMSO)DMSO/EtOH]_n. Координационный полиэдр атома кадмия – искаженный октаэдр, причем комплекс IV содержит два различных координационных окружения центральных атомов Cd²⁺: Cd(1) и Cd(2). В окружении Cd(2) аксиальные позиции занимают атомы

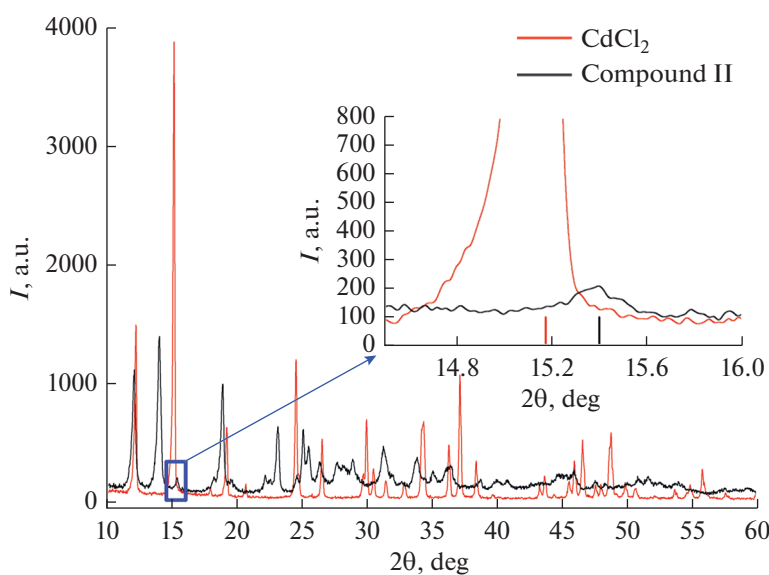


Рис. 2. Рентгенограммы порошков соединения II и CdCl₂.

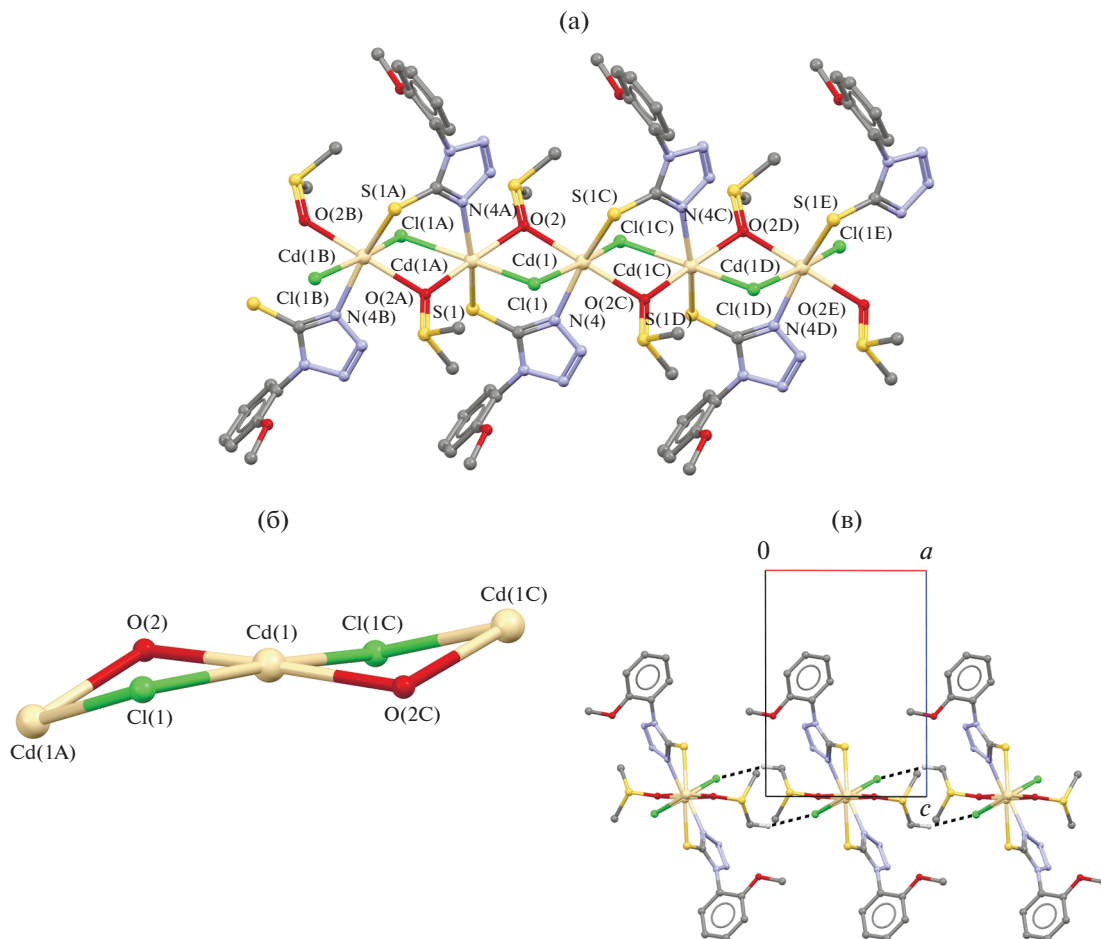


Рис. 3. Фрагмент одномерного полимерного комплекса III (атомы водорода не показаны) (а); фрагмент каркаса одномерной цепи комплекса III в конформации “кресла” (б); фрагмент кристаллической упаковки комплекса III на проекции ac (пунктирными линиями указаны контакты $\text{Cl}\cdots\text{H}$; атомы водорода, не участвующие в водородных контактах, удалены) (в).

$\text{N}(4)$ лиганда L^2 и $\text{O}(3)$ терминальной молекулы ДМСО. Тогда как в окружении $\text{Cd}(1)$ в аксиальных позициях расположены атомы $\text{S}(1)$ и $\text{N}(3\text{A})$ двух лигандов L^2 . В экваториальных позициях атомов $\text{Cd}(1)$ и $\text{Cd}(2)$ расположены по три атома хлора – $\text{Cl}(1, 2\text{A}, 3\text{A})$ и $\text{Cl}(1-3)$ соответственно – и атом $\text{O}(2)$ мостиковой молекулы ДМСО (рис. 4а).

Длины связей $\text{Cd}(2)-\text{O}(3)$ и $\text{Cd}(2)-\text{N}(4)$ равны 2.323(9) и 2.3983(17) Å соответственно. Расстояния $\text{Cd}(1)-\text{S}(1)$ и $\text{Cd}(1)-\text{N}(3\text{A})$ составляют 2.569(6), 2.459(18) Å и близки к аналогичным расстояниям в комплексе III ($\text{Cd}(1)-\text{S}(1\text{C})$ и $\text{Cd}(1)-\text{N}(4)$ 2.574(9) и 2.34(2) Å). Аксиальные углы $\text{O}(3)\text{Cd}(2)\text{N}(4)$ и $\text{S}(1)\text{Cd}(1)\text{N}(3\text{A})$ равны 164.7(2)° и 175.49(5)° соответственно. Расстояния $\text{Cd}-\text{Cl}$ и $\text{Cd}-\text{O}$ для $\text{Cd}(2)$ и $\text{Cd}(1)$ имеют величины 2.560(6)–2.564(6) и 2.334(2) Å, 2.579(7)–2.598(6) Å и 2.373(1) Å соответственно. Суммы валентных углов между экваториальными заместителями для $\text{Cd}(2)$ составляет 360°.

Двугранный угол между плоскостями тетраэдрального и фенильного циклов в IV составляет 60.67(9)°. Метильная группа в *o*-метоксифенильном фрагменте комплекса IV находится в плоскости фенильного кольца ($\text{rms} = 0.0027$ Å). Торсионный угол $\text{MeOC}^{\text{Ph}}\text{C}^{\text{Ph}}$ равен $-1.3(4)^\circ$ (табл. 2)

Молекулы лиганда L^2 в комплексе IV проявляют тридентатные свойства и располагаются, как и в комплексе III, поочередно сверху и снизу вдоль одномерной цепи, образуя мостиковые связи между тремя атомами металла кадмия.

Повторяющееся звено каркаса одномерной цепи в комплексе IV имеет конформацию “ванны” при центральном атоме $\text{Cd}(2)$ (рис. 4б). Атомы кадмия $\text{Cd}(1)$ и $\text{Cd}(1\text{C})$ выходят из средней плоскости ($\text{Cl}(1)\text{O}(2)\text{Cd}(2)\text{Cl}(3)\text{Cl}(2)$ ($\text{rms} = 0.0688$ Å)) на 0.994 и 1.332 Å. Двугранные углы между плоскостями $\text{Cd}(1)\text{Cl}(1)\text{O}(2)$ и $\text{Cl}(1)\text{O}(2)\text{Cd}(2)$, $\text{Cd}(2)\text{Cl}(2)\text{Cl}(3)$ и $\text{Cl}(2)\text{Cl}(3)\text{Cd}(1\text{C})$ равны 29.90(6)° и 40.76(3)° соответственно. Расстояние между атомами кадмия

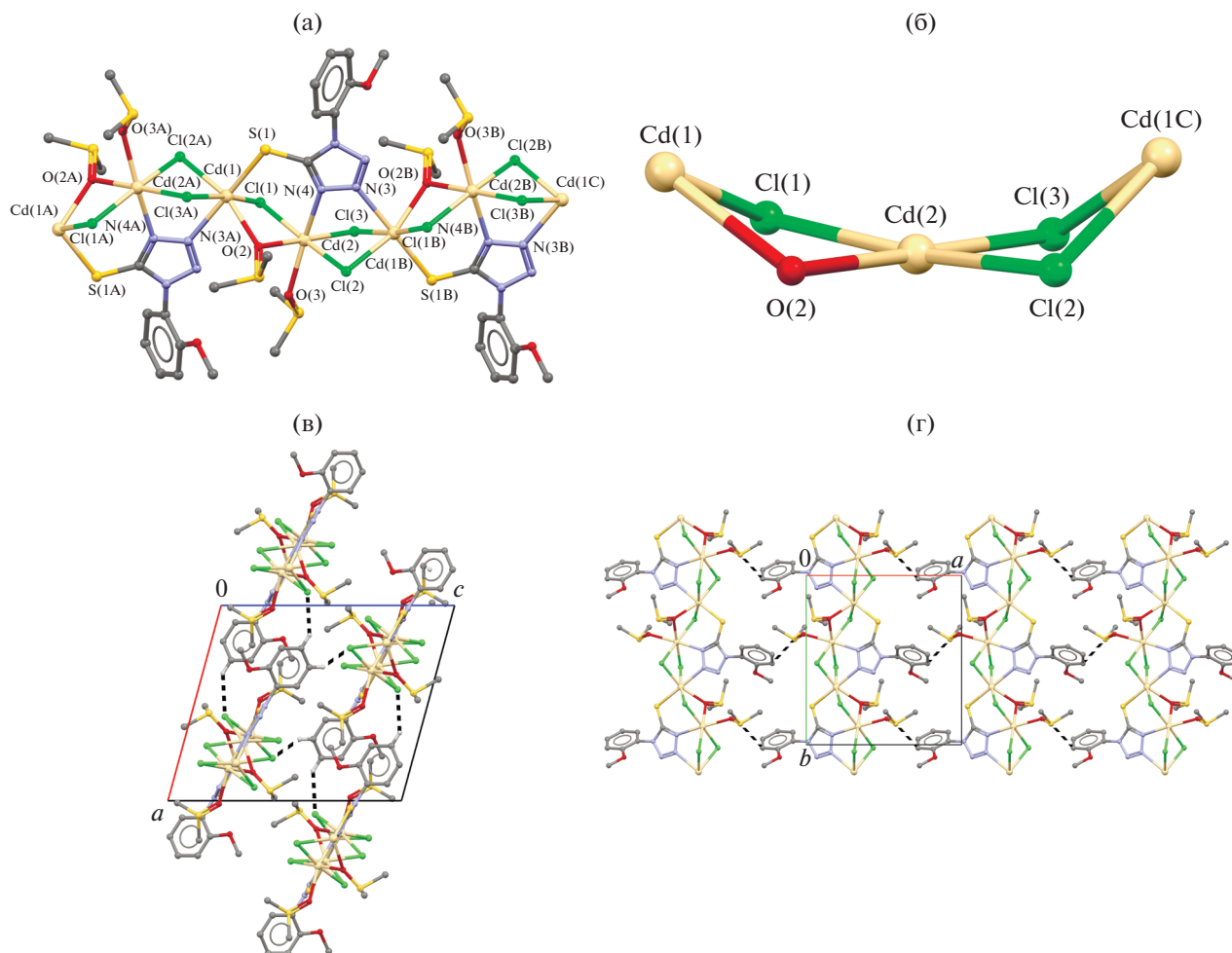


Рис. 4. Фрагмент одномерного полимерного комплекса IV (атомы водорода, а также терминальные молекулы EtOH, разупорядоченные с ДМСО, не показаны) (а); фрагмент каркаса одномерной цепи комплекса IV в конформации “ванны” (б); фрагмент кристаллической упаковки комплекса IV на проекции $a0c$ (пунктирными линиями указаны контакты $Cl \cdots H$, а атомы водорода, не участвующие в водородных контактах, удалены) (в); фрагмент кристаллической упаковки комплекса IV на проекции $a0b$ (пунктирными линиями указаны контакты $C \cdots S$, атомы водорода не приведены) (г).

($Cd(1) \cdots Cd(2)$ и $Cd(2) \cdots Cd(1C)$) в цепи IV равно 3.511(4) и 3.569(4) Å соответственно.

В кристалле одномерные цепочки комплекса IV располагаются вдоль кристаллографической оси b . Между соседними одномерными цепочками IV наблюдаются контакты $Cl \cdots H$ (расстояния $Cl(1) \cdots H(4A)$ и $Cl(2) \cdots H(5A)$ составляют 2.750(6) и 2.742(8) Å и находятся в интервале между сокращенными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (между 2.67 и 2.97 Å [14]) (рис. 4в).

При детальном анализе кристаллической упаковки комплекса IV было обнаружено, что между соседними одномерными цепочками вдоль оси b наблюдаются сокращенные невалентные контакты $C \cdots S$, которые образуют двумерную сетку в плоскости (001) (расстояние $C(6) \cdots S(3)$ составляет 3.106(4) Å, что существенно меньше сокращен-

ных взаимодействий атомов S и C (3.40 Å) [14] (рис. 4г).

Таким образом, методом PCA было установлено, что лиганды HL^1 и HL^2 , обладая несколькими электронодонорными центрами в реакциях комплексообразования с хлоридом кадмия, проявляют би- и тридентатные свойства, образуя одномерные полимерные комплексы I, III и IV. Установлено, что при прочих равных условиях в зависимости от используемых лигандов HL^1 или HL^2 , которые в условиях реакции существуют в тионной форме, в реакциях комплексообразования с хлоридом кадмия в этиловом спирте образуются комплексы I или II различного состава и строения. Методом РЭМ выявлено, что в соединении II содержатся атомы хлора в соотношении 1 : 1 : 1 с атомами кадмия и серы, тогда как в комплексе I, структура которого установлена с помо-

шью РСА, атомы хлора отсутствуют. Результаты РСА комплекса III показали, что наряду с содержанием атомов хлора, в реакциях комплексообразования участвуют молекулы ДМСО. Комплекс IV помимо атомов хлора также содержит молекулы ДМСО. Отсюда следует, что изначальное участие в координации атомов хлора в комплексах II, III и IV обусловлено строением лиганда L², а именно положением метоксигруппы в фенильном фрагменте L², отличного от L¹. По-видимому, положение MeO-группы также влияет на комплексообразование с участием молекул ДМСО, что и предопределяет строение одномерных полимерных комплексов III и IV, отличающихся от строения I. Кристаллическая упаковка комплексов I, III и IV формируется за счет контактов O...H и укороченных Cl...H и C...S.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штефан Е.Д., Введенский В.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 65. № 4. С. 326.
2. Аскеров Р.К., Магератов А.М., Османов В.К. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 7. С. 1717.
3. Аскеров Р.К., Магератов А.М., Османов В.К. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 99 (Askerov R.K., Magerratov A.M., Osmanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 112). <https://doi.org/10.1134/S1070328419020039>
4. Han S.Y., Lee J.W., Kim H.-J. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. № 1. P. 55.
5. Song J.-F., Wang J., Li Si-Z., Li Y., Zhou R.-S. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1129. P. 1.
6. Hernandez-Arganis M., Moya-Cabrera M., Jancik V. et al. // Inorganica Chimica Acta. 2018. V. 475. P. 83.
7. Hernandez-Arganis M., Toscano R.A., Moya-Cabrera M. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1627.
8. Muhammad I., Andreas M., Neumann B. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 39. P. 14737.
9. Li Y., Wang C.Q., Bian H.D. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 20. P. 3665.
10. Ilie A., Rat C.I., Scheutzw S. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2675.
11. Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1041. P. 183.
12. Bharty M.K., Dani R.K., Kushawaha S.K. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 208.
13. Taheriha M., Ghadermazi M., Amani V. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1107. P. 57.
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, 2014.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
17. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Absorption Correction, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1996.
18. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 7384.
19. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 446.