

УДК 541.49;546.02;548

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РОДАНИН-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. А. Витиу^{1, 2}, Э. Коропчану², П. Боурош^{1, 3, *}

¹Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

²Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

³Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Представлен синтез и структурные исследования методом РСА семи соединений, полученных взаимодействием переходных металлов с роданин-3-уксусной кислотой (RdaH). Состав этих соединений можно представить формулами: [Co(Rda)₂(H₂O)₄] (I), [Ni(Rda)₂(H₂O)₄] (II), [Zn(Rda)₂(H₂O)₄] (III), [Zn(5,5'-Rda-Rda)(Dmf)₂(H₂O)₂]_n (IV), [Co(Rda)₂(Bipy)(H₂O)₂]_n (V), [Cd(Rda)₂(Bpe)]_n (VI) и [Co(Gly)₃] · H₂O (VII), где 5,5'-Rda-RdaH₂ – новый лиганд, продукт конденсации двух молекул RdaH, Bipy – 4,4-бипиридин, Bpe – бис(4-пиридил)этан, Gly – глицин (CIF files CCDC № 2070334–2070339 (I–VI) соответственно). Соединения I–III и VII – моноядерные молекулярные комплексы, IV–VI – 1D-координационные полимеры. В I–III Rda координируется через один атом кислорода карбоксильной группы как монодепротонированный монодентатный лиганд, а в VII – этот лиганд в результате сольвотермального синтеза претерпевает распад с образованием молекул глицина. Полимер IV образован новым лигандом (5,5'-Rda-Rda)²⁻, который координируется как бис-депротонированный бидентатно-мостиковый лиганд, а в V и VI мостиковыми нейтральными лигандами выступают молекулы класса бис-пиридиновых – Bipy и Bpe. При этом в V Rda координируется как в I–III, а в VI – два кристаллографически независимых лиганда Rda координируются различно: один – бидентатно-хелатным способом к одному атому кадмия, другой – тридентатно-хелатным – к двум атомам металла.

Ключевые слова: комплексы переходных металлов, роданин-3-уксусная кислота, координационные полимеры, конденсация лиганда, РСА

DOI: 10.31857/S0132344X21110062

Химия роданина и его различных производных вызывает особый интерес как важный класс гетероциклических соединений с различными донорными атомами и широким спектром свойств, связанных в основном с их биологической активностью [1, 2], включая их применение в качестве потенциальных фармацевтических препаратов [1, 3–5]. При этом известны своей биологической активностью и их соединения с различными металлами [6, 7], так как установлено, что действие лекарств интенсифицируется, когда они вводятся в форме комплексов металла [8, 9]. Анализ результатов Кембриджского банка структурных данных (КБСД) [10] показал, что для синтеза различных соединений используются такие роданин-3-карбоновые кислоты, как роданин-3-уксусная кислота и ее два гомолога – роданин-3-пропионовая и роданин-3-масляная кислоты [11]. При этом структура роданин-3-уксусной кислоты определена как в виде безводного соединения, так и моногидрата [12]. С помощью 1,3-диполярного циклоприсоединения получены различные производные, которые показали анти-

микробную и антидиабетическую активность [13–15]. Для выяснения влияния гетероатома на структуру оловоорганических соединений исследованы карбоксилатсодержащие лиганды, которые имеют дополнительный гетеродонорный атом (например, N, O или S), связанный с циклом, и являются потенциально тридентатными лигандами [16]. При этом электроноакцепторное производное роданина (Rd) – роданин-3-уксусная кислота (RdaH, схема 1) – было признано перспективным кандидатом как компонент сенсibilизированных красителей для солнечных элементов [17].

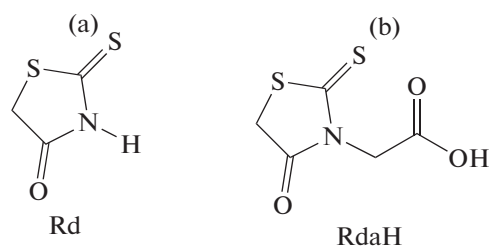


Схема 1.

Одним из важнейших направлений в координационной химии является сборка молекул, в состав которых входят более одного атома металла, с целью получения полимерных материалов, проявляющих ряд полезных свойств [18, 19]. Введение в синтетическую среду бидентатных мостиковых лигандов дипиридинового класса способствует образованию би- [20] или полиядерных комплексов [21].

В настоящей работе представлен синтез и структурные исследования методом РСА семи соединений, полученных взаимодействием различных солей переходных металлов с роданин-3-уксусной кислотой (**RdaH**). Состав полученных комплексов Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) можно представить формулами: [Co(Rda)₂(H₂O)₄] (I), [Ni(Rda)₂(H₂O)₄] (II), [Zn(Rda)₂(H₂O)₄] (III), [Zn(5,5'-Rda-Rda)(Dmf)₂(H₂O)₂]_n (IV), [Co(Rda)₂(Bipy)(H₂O)₂]_n (V), [Cd(Rda)₂(Bpe)]_n (VI) и [Co(Gly)₃] · H₂O (VII), где 5,5'-Rda-RdaH₂ – новый лиганд, полученный конденсацией двух молекул RdaH, Bipy – 4,4-бипиридин, Bpe – бис(4-пиридил)этан, Gly – глицин. Соединение [Co(Gly)₃] · H₂O (VII) получено в результате распада лиганда RdaH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители (“х. ч.”) без дополнительной очистки.

Синтез [Co(Rda)₂(H₂O)₄] (I). Соль Co(BF₄)₂ · 6H₂O (0.036 г, 1 ммоль) и RdaH (0.039 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель диметилформамида (**Dmf**). Полученный раствор перемешивали в течении 10 мин при комнатной температуре (25°C). Желтоватый раствор отфильтровывали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию монокристаллов, которые отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Выход ~20%.

Найдено, %: C 26.36; H 4.40; N 5.98.
Для C₁₀H₁₆N₂O₁₀S₄Co
вычислено, %: C 26.53; H 3.56; N 6.19.

Синтез [Ni(Rda)₂(H₂O)₄] (II). Смесь NiCl₂ · 6H₂O (0.013 г, 1 ммоль) и RdaH (0.039 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Раствор желтого цвета, полученный после перемешивания при комнатной температуре (25°C), оставляли в закрытом сосуде. При медленном испарении получены монокристаллы, которые отфильтровывали и высушивали

на воздухе при комнатной температуре. Выход ~25%.

Найдено, %: C 26.37; H 4.42; N 5.98.
Для C₁₀H₁₆N₂O₁₀S₄Ni
вычислено, %: C 26.59; H 3.56; N 6.19.

Синтез [Zn(Rda)₂(H₂O)₄] (III). Соль Zn(BF₄)₂ · 6H₂O (0.036 г, 1 ммоль) и RdaH (0.039 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Полученный раствор желтого цвета после перемешивания при комнатной температуре (25°C) фильтровали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию монокристаллов коричневого цвета, которые отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Выход ~40%.

Найдено, %: C 26.37; H 4.42; N 5.98.
Для C₁₀H₁₆N₂O₁₀S₄Zn
вычислено, %: C 26.59; H 3.56; N 6.19.

Синтез [Zn(5,5'-Rda-Rda)(Dmf)₂(H₂O)₂]_n (IV). Навески 0.025 г (1 ммоль) Zn(BF₄)₂ · 6H₂O и 0.078 г (2 ммоль) RdaH растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Раствор желтого цвета, полученный после перемешивания при комнатной температуре (25°C), фильтровали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию игольчатых монокристаллов коричневого цвета, которые отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход ~70%.

Найдено, %: C 30.62; H 3.35; N 8.82.
Для C₁₆H₂₂N₄O₁₀S₄Zn
вычислено, %: C 30.80; H 3.55; N 8.98.

Синтез [Co(Rda)₂(Bipy)(H₂O)₂]_n (V). Соль Co(BF₄)₂ · 6H₂O (0.036 г, 1 ммоль), RdaH (0.039 г, 1 ммоль) и Bipy (0.019 г, 1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Полученный раствор желтого цвета перемешивали при комнатной температуре (25°C) и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к появлению коричневых монокристаллов, которые отделяли фильтрованием и высушивали при комнатной температуре. Выход ~35%.

Найдено, %: C 41.76; H 3.34; N 9.69.
Для C₂₀H₂₀N₄O₈S₄Co
вычислено, %: C 41.94; H 3.51; N 9.78.

Синтез [Cd(Rda)₂(Bpe)]_n (VI). Навески Cd(BF₄)₂ · 6H₂O (0.025 г, 1 ммоль), RdaH (0.039 г, 1 ммоль)

и Вре (0.018 г, 0.1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Полученный после перемешивания при комнатной температуре (25°C) раствор желтого цвета отфильтровывали и оставляли в закрытом сосуде. Медленное испарение раствора привело к образованию игольчатых оранжевых монокристаллов, которые отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход ~30%.

Найдено, %: C 46.62; H 3.42; N 9.75.
 Для C₂₂H₂₀N₄O₆S₄Cd
 вычислено, %: C 46.79; H 3.59; N 9.92.

Синтез [Co(Gly)₃] · (H₂O) (VII). Co(BF₄)₂ · 6H₂O (0.036 г, 1 ммоль), RdaH (0.039 г, 1 ммоль) и Вре (0.018 г, 0.1 ммоль) растворяли в смеси 4 мл воды, 2 мл метанола и 10 капель Dmf. Образовавшийся раствор помещали в тефлоновый сосуд объемом 8 мл герметически закрытого металлического реактора и нагревали при 100°C в течении 48 ч при постоянной температуре. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0.06°C/мин. Полученный раствор желтого цвета отфильтровывали и оставляли в закрытом сосуде. При медленном испарении раствора получены игольчатые монокристаллы коричневого цвета, которые отделяли фильтрованием, промывали этиловым эфиром и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Найдено, %: C 30.05; H 4.96; N 17.57.
 Для C₆H₁₂N₃O₇Co
 вычислено, %: C 30.25; H 5.07; N 17.64.

РСА. Экспериментальные данные для I–VII получали при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение). Определение параметров элементарной ячейки и обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программы CrysAlis Oxford Diffraction Ltd. [22]. Структуру соединений определяли прямыми методами и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов, используя комплекс программ SHELX-97 [23]. Позиции атомов водорода молекул воды получены из разностных синтезов Фурье, а остальных – рассчитаны геометрически. Координаты всех атомов Н уточнены изотропно в модели “жесткого тела” с $U_{эфф} = 1.2U_{экр}$ или $1.5U_{экр}$, соответствующих атомов С, N и О. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента структур I–VII приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы соединений I–VI – в табл. 2, а геометриче-

ские параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей (ВС) для I–VI – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры для структур I–VI депонированы в КБСД (№ 2070334–2070339; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения [Co(Rda)₂(H₂O)₄] (I), [Ni(Rda)₂(H₂O)₄] (II), [Zn(Rda)₂(H₂O)₄] (III), [Zn(5,5'-Rda-Rda)(Dmf)₂(H₂O)₂]_n (IV), [Co(Rda)₂(Bipy)(H₂O)₂]_n (V), [Cd(Rda)₂(Bpe)]_n (VI) и [Co(Gly)₃] · H₂O (VII) получены при взаимодействии тетрафтороборатов Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) с роданин-3-уксусной кислотой (RdaH). Сольвотермальный метод синтеза использовался только для VII. При этом для получения координационных полимеров в синтезе V–VII были вовлечены дополнительно лиганды с мостиковой функцией класса бис(пиридинов). В результате удалось получить как моноядерные комплексные соединения (I–III, VII), так и координационные полимеры (IV–VI) молекулярного типа.

Взаимодействием M(BF₄)₂ · 6H₂O (M = Co, Ni, Zn) с RdaH в смеси вода–метанол с добавлением нескольких капель Dmf получили три изоструктурных изоморфных соединения I–III. Эти соединения кристаллизуются в пространственных группах P₂₁/c и P₂₁/n моноклинной сингонии (табл. 1). Молекулярные комплексы Co(II), Ni(II) и Zn(II) центросимметричны (рис. 1) и в них к центральному атому металла координированы монодентатно через один атом кислорода карбоксильной группы два монодепротонированных органических лиганда Rda⁻, а дополняют координационный полиэдр металла четыре молекулы воды. В результате октаэдрические координационные полиэдры металлов образованы одинаковым набором донорных атомов O₆. Межатомные расстояния в I–III: Co(1)–O(1), Co(1)–O(1w) и Co(1)–O(2w) равны 2.106(2), 2.141(2) и 2.087(2) Å соответственно, Ni(1)–O(1), Ni(1)–O(1w) и Ni(1)–O(2w) равны 2.076(5), 2.114(5) и 2.042(5) Å соответственно, а Zn(1)–O(1), Zn(1)–O(1w) и Zn(1)–O(2w) равны 2.112(2), 2.057(2) и 2.177(2) Å соответственно (табл. 2). При этом найдено, что в трех соединениях Sn(IV) лиганд Rda⁻ связывается с атомами металла бидентатно-хелатным или бидентатно-мостиковым способом, используя оба или один атом кислорода карбоксильной группы соответственно [16]. Таким образом, хотя этот лиганд имеет O₃S набор донорных атомов, но и в I–III, и в соединениях Sn(IV) он координируется, используя только атомы кислорода карбоксильной группы.

Координированные молекулы воды в I–III играют важную роль в образовании кристаллических структур (табл. 3). Во-первых, одна молекула

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры I–VII

Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII
Состав	$C_{10}H_{16}N_2O_{10}S_4Co$	$C_{10}H_{16}N_2O_{10}S_4Ni$	$C_{10}H_{16}N_2O_{10}S_4Zn$	$C_{16}H_{22}N_4O_{10}S_4Zn$	$C_{20}H_{20}N_4O_8S_4Co$	$C_{22}H_{20}N_4O_6S_4Cd$	$C_6H_{12}N_3O_7Co$
<i>M</i>	511.42	511.20	517.86	639.98	631.57	677.06	297.12
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	5.2319(5)	5.2163(5)	5.2532(3)	15.6602(12)	11.1768(10)	9.4114(5)	6.2298(12)
<i>b</i> , Å	26.3588(18)	26.347(2)	26.3076(13)	5.1186(3)	11.3964(9)	11.6492(7)	14.230(2)
<i>c</i> , Å	7.1645(10)	6.9610(5)	7.0027(3)	17.3621(15)	21.0680(18)	13.1979(6)	12.128(2)
α , град	90	90	90	90	90	110.653(5)	90
β , град	113.342(9)	110.103(9)	110.365(5)	114.245(10)	99.367(8)	100.339(4)	101.46(2)
γ , град	90	90	90	90	90	98.007(5)	90
<i>V</i> , Å ³	907.17(17)	898.38(14)	907.27(8)	1268.97(16)	2647.8(4)	1299.33(13)	1053.7(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2	4	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1.872	1.890	1.896	1.633	1.584	1.731	1.873
μ , мм ⁻¹	1.461	1.600	1.869	1.354	1.015	1.208	1.660
<i>F</i> (000)	522	524	528	640	1292	680	608
Размеры кристалла, мм	$0.40 \times 0.14 \times 0.03$	$0.28 \times 0.18 \times 0.05$	$0.42 \times 0.22 \times 0.06$	$0.40 \times 0.20 \times 0.04$	$0.38 \times 0.22 \times 0.05$	$0.34 \times 0.28 \times 0.12$	$0.42 \times 0.09 \times 0.02$
Область θ , град	$3.09-25.04$	$3.09-25.05$	$3.10-25.50$	$2.96-24.99$	$3.05-25.50$	$3.02-25.50$	$3.34-25.05$
Интервалы индексов отражений	$-6 \leq h \leq 5,$ $-29 \leq k \leq 30,$ $-5 \leq l \leq 8$	$-5 \leq h \leq 6,$ $-31 \leq k \leq 21,$ $-6 \leq l \leq 8$	$-6 \leq h \leq 4,$ $-20 \leq k \leq 31,$ $-8 \leq l \leq 8$	$-18 \leq h \leq 17,$ $-6 \leq k \leq 5,$ $-13 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-7 \leq k \leq 13,$ $-22 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 9,$ $-13 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 4,$ $-7 \leq k \leq 16,$ $-14 \leq l \leq 14$
Число измеренных/независимых рефлексов (R_{int})	2908/1605 (0.0266)	2905/1582 (0.0319)	3222/1690 (0.0240)	3959/2216 (0.0311)	4751/2463 (0.0683)	8249/4807 (0.0268)	3431/1863 (0.0494)
Заполнение, %	99.6	99.1	99.8	99.4	99.5	99.8	99.5
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1294	1284	1472	1547	1671	4204	1394
Число уточняемых параметров	124	125	125	162	171	335	154
GOOF	1.000	1.002	1.000	1.005	1.000	1.003	1.007
<i>R</i> факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0384$ $wR_2 = 0.0787$	$R_1 = 0.0740$ $wR_2 = 0.2207$	$R_1 = 0.0369$ $wR_2 = 0.0886$	$R_1 = 0.0587$ $wR_2 = 0.1598$	$R_1 = 0.0706$ $wR_2 = 0.1721$	$R_1 = 0.0345$ $wR_2 = 0.0804$	$R_1 = 0.0646$ $wR_2 = 0.1526$
<i>R</i> факторы (по всему массиву)	$R_1 = 0.0529$ $wR_2 = 0.0841$	$R_1 = 0.0890$ $wR_2 = 0.2316$	$R_1 = 0.0438$ $wR_2 = 0.0926$	$R_1 = 0.0891$ $wR_2 = 0.1835$	$R_1 = 0.1031$ $wR_2 = 0.2052$	$R_1 = 0.0421$ $wR_2 = 0.0864$	$R_1 = 0.0889$ $wR_2 = 0.1688$
$\Delta\rho_{max}/\rho_{min}, e \text{ \AA}^{-3}$	$0.294/-0.327$	$0.702/-0.689$	$0.307/-0.328$	$0.628/-0.543$	$0.908/-0.646$	$0.541/-0.501$	$1.501/-0.765$

Таблица 2. Межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах структур I–VI

Связь	I (M = Co)	II (M = Ni)	III (M = Zn)	IV (M = Zn)	V (M = Co)	VI (M = Cd)
	<i>d, Å</i>					
M(1)–O(1)	2.106(2)	2.076(5)	2.112(2)	2.087(3)	2.062(3)	2.307(2)
M(1)–(1w)/O(2)**	2.141(2)	2.114(5)	2.177(2)	2.067(3)	2.144(3)	2.356(2)
M(1)–O(2w)/O(4)/N(2)	2.087(2)	2.042(5)	2.057(2)	2.138(4)	2.158(6)	2.380(2)
Me(1)–O(1w)/O(4)/N(3)*/O(5)					2.165(6)	2.397(2)
Me(1)–O(1)**						2.660(3)
Me(1)–N(3)						2.326(2)
Me(1)–N(4)*						2.300(2)
Угол						
<i>ω, град</i>						
O(1)Me(1)O(1w)/O(2)**	89.32(9)	90.2(2)	90.00(9)	88.8(1)	90.0(1)	123.50(10)
O(1)Me(1)O(1)**						74.91(9)
O(1)Me(1)O(2w)/O(4)/N(2)/O(4)	90.68(8)	91.5(2)	90.79(8)	92.3(2)	90.03(9)	91.07(10)
O(1)Me(1)O(1)*/O(5)	180	180	180	180	180.0(2)	146.01(10)
O(1)Me(1)O(1w)*/N(3)	90.68(9)	89.8(2)	90.00(9)	91.2(1)	90.0(1)	90.54(9)
O(1)Me(1)O(2w)*/N(3)*/N(4)*	89.32(8)	88.5(2)	89.21(8)	87.7(2)	89.97(9)	91.58(10)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(2w)/O(4)*/N(2)/O(4)	89.59(9)	90.3(2)	89.56(8)	88.5(2)	87.37(10)	144.76(8)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(1)*/O(5)	90.68(9)	89.8(2)	90.00(9)	91.2(1)	90.0(1)	90.13(8)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(1w)*/N(3)	180	180	180	180	174.7(2)	85.56(8)
O(1w)/O(2)**Me(1)O(2w)*/O(4)*/N(3)*/N(4)*	90.40(9)	89.7(2)	90.45(8)	91.5(2)	92.63(10)	91.72(8)
O(2)**Me(1)O(1)**						51.05(8)
O(2w)/O(4)/N(2)Me(1)O(2w)*/O(4)*/N(3)*/O(5)	180	180	180	180	180	54.97(7)
O(4)Me(1)O(1)**						163.35(9)
O(4)Me(1)N(3)						87.65(9)
O(4)Me(1)N(4)*						94.16(9)
O(5)Me(1)N(3)						87.04(9)
O(5)Me(1)N(4)*						92.23(9)
O(5)Me(1)O(1)**						138.75(9)
N(3)Me(1)O(1)**						101.15(8)
N(4)*Me(1)O(1)**						77.62(8)
N(3)Me(1)N(4)*						177.19(8)

I: * -x - 2, -y, -z - 2; II: * -x + 2, -y, -z; III: * -x + 1, -y + 1, -z + 1; IV: * -x + 2, -y + 1, -z + 1; V: * -x, y, z + 1/2, ** x, y - 1, z; VI: * x - 1, y - 1, z; ** -x, -y + 1, -z + 1.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в I–VI

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Симметрическое преобразование для A
	D–H	H...A	D...A		
I					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.93	2.05	2.961(3)	165	$-x-1, -y, -z-2$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.93	2.00	2.916(3)	168	$-x-1, -y, -z-1$
O(2w)–H(1)···O(2)	0.91	1.79	2.649(3)	157	x, y, z
O(2w)–H(2)···O(3)	0.80	2.03	2.821(3)	170	$-x-1, -y, -z-1$
C(4)–H(4)···S(2)	0.97	3.02	3.728(4)	131	$x+1, -y+1/2, z+1/2$
II					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.83	2.22	2.969(7)	150	$x+1, y, z$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.88	2.03	2.912(7)	178	$x, y, z-1$
O(2w)–H(1)···O(3)	0.86	1.95	2.798(8)	167	$-x+2, -y, -z+1$
O(2w)–H(2)···O(2)	0.86	1.83	2.637(8)	157	x, y, z
C(4)–H(4)···S(2)	0.97	3.03	3.728(9)	130	$x-1/2, -y+1/2, z+1/2$
III					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.89	2.08	2.959(3)	172	$-x+2, -y+1, -z+1$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.89	2.04	2.908(3)	168	$-x+1, -y+1, -z$
O(2w)–H(1)···O(2)	0.89	1.85	2.634(3)	147	x, y, z
O(2w)–H(2)···O(3)	0.88	1.94	2.809(3)	168	$-x+1, -y+1, -z$
C(4)–H(4)···S(2)	0.97	3.00	3.714(3)	131	$x+1/2, -y+3/2, z-1/2$
IV					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.82	2.32	3.129(5)	167	$-x+2, -y, -z+1$
O(1w)–H(1)···O(2)	0.86	1.94	2.608(5)	134	$-x+2, -y+1, -z+1$
C(2)–H(2)···O(2)	0.97	2.54	3.424(7)	151	$x, y-1, z$
C(6)–H(6)···O(1)	0.93	2.60	3.212(8)	124	x, y, z
C(7)–H(7A)···S(2)	0.96	2.91	3.553(10)	126	x, y, z
C(7)–H(7B)···O(2)	0.96	2.60	3.447(11)	147	$x, -y+3/2, z-1/2$
C(8)–H(8A)···O(1w)	0.96	2.56	3.450(11)	154	$x, y+1, z$
V					
O(1w)–H(1)···O(3)	0.85	1.99	2.837(6)	174	$x-1/2, y-1/2, z$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.87	1.97	2.718(6)	144	x, y, z
C(4)–H(4)···O(2)	0.97	2.52	3.076(7)	117	$-x+1/2, -y+3/2, -z+1$
C(7)–H(7)···O(1)	0.93	2.59	3.409(6)	147	$-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$
C(8)–H(8A)···O(1w)	0.96	2.56	3.450(11)	154	$x, y+1, z$
VI					
C(4)–H(1B)···O(6)	0.97	2.34	3.255(7)	157	$-x-1, -y+1, -z+1$
C(9)–H(9A)···O(5)	0.97	2.45	3.015(4)	117	$-x, -y+2, -z+2$
C(9)–H(9B)···O(2)	0.97	2.52	3.298(5)	138	$x, y+1, z+1$
C(15)–H(15)···O(2)	0.93	2.51	3.158(4)	127	$-x, -y+1, -z+1$
C(22)–H(22)···O(4)	0.93	2.56	3.406(4)	151	$-x, -y+2, -z+1$

воды вовлечена в формировании внутримолекулярной ВС O(w)–H...O с некоординированным атомом кислорода карбоксильной группы, образуя псевдогексаметаллоцикл, стабилизируя тем самым комплекс (рис. 2а). Эта же молекула воды

участвует в образовании межмолекулярной ВС, объединяя комплексы металлов в цепочки, вовлекая как акцептор карбонильный атом кислорода связанный с пентациклом. Вторая молекула воды участвует в образовании двух межмолекулярных ВС

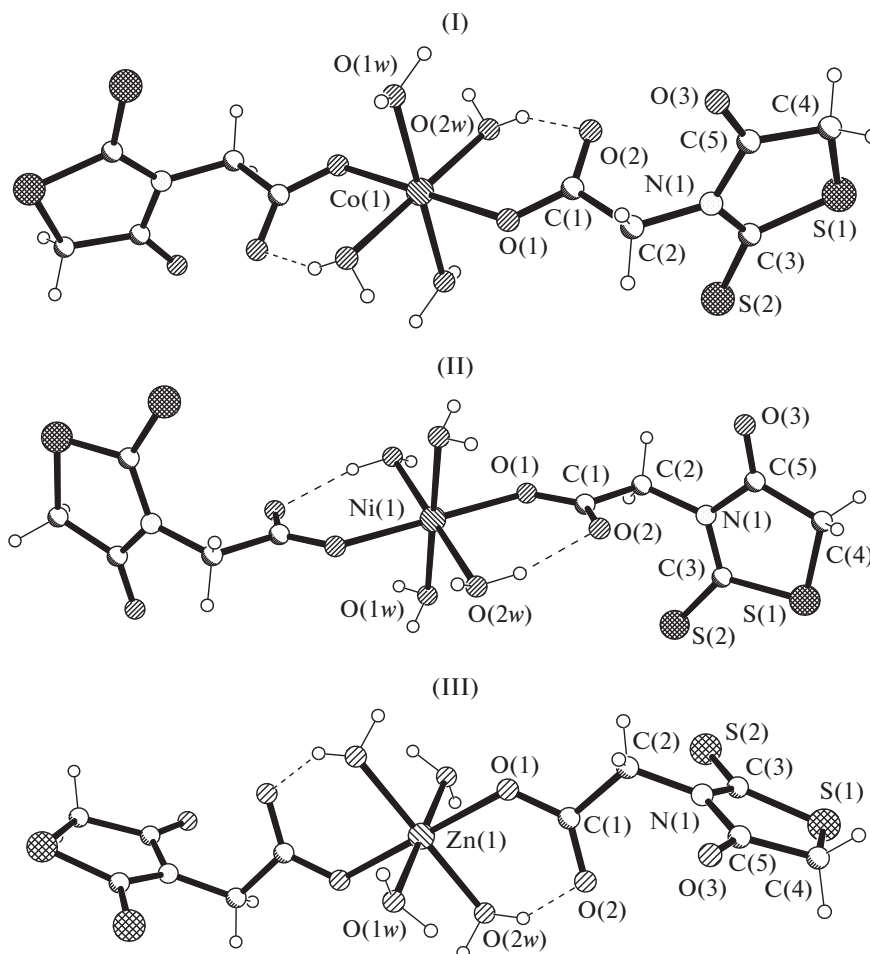


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов I–III.

O(w)–H...O, в результате одна ВС стабилизирует сформированные цепочки, а другая – объединяет цепочки в слой (рис. 26). В супрамолекулярный 3D-каркас комплексы ассоциируются посредством взаимодействий S...S, расстояния в I–III равны 3.619, 3.608 и 3.615 Å соответственно (рис. 3). Длина R-алкильной цепи и межмолекулярные взаимодействия S...S влияют на упаковку молекул в кристалле, обеспечивая превосходную долговременную стабильность тонкопленочных транзисторов на воздухе [24]. При этом можно отметить вовлечение атомов серы и в образование слабых межмолекулярных ВС C(4)–H...S(2) (табл. 3).

Соединение IV кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$

(табл. 1). Независимая часть элементарной ячейки содержит один атом цинка, который находится в центре симметрии, 1/2 лиганда (5,5'-Rda-Rda)²⁻, одну молекулу Dmf и одну молекулу воды. В кристалле эти компоненты образуют centrosymmetric координационный 1D-полимер, мостиковую *exo*-бидентатную функцию выполняет дважды депротонированный новый органический лиганд 5,5'-Rda-Rda²⁻, полученный реакцией конденсации двух лигандов Rda⁻ (схема 2). Этот эффект конденсации был выявлен ранее для различных производных RdaH [25, 26].

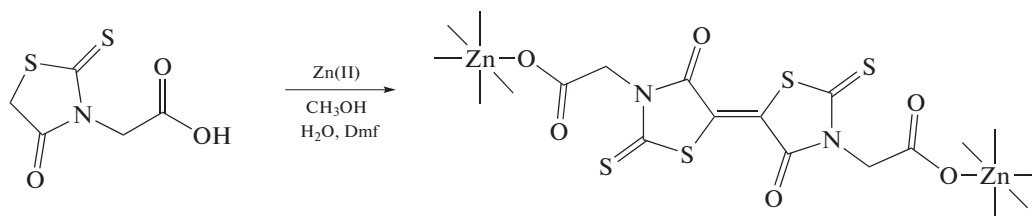


Схема 2.

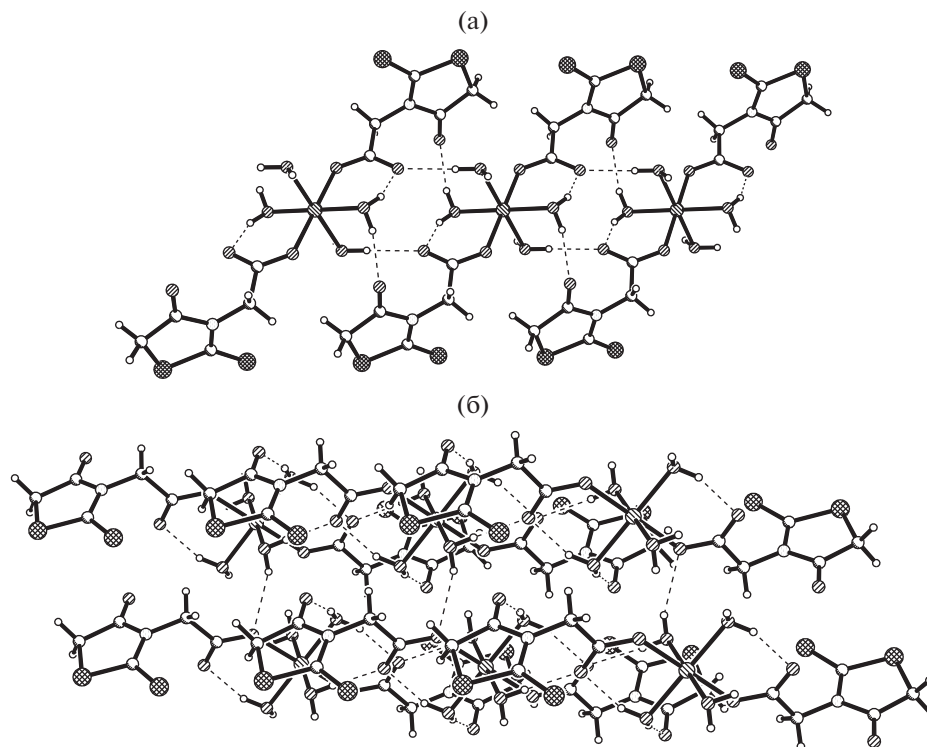


Рис. 2. Строение цепочки в соединении II (а), объединение цепочек из комплексов Ni(II) с образованием слоя в II (б).

Октаэдрический координационный полиэдр металла в IV образован донорным набором атомов O_6 , два атома кислорода принадлежащие двум органическим дианионам $5,5'$ -Rda-Rda $^{2-}$, а остальные четыре – двум координированным молекулам Dmf и двум молекулам воды (рис. 4а). Межатомные расстояния в координационном полиэдре металла: Zn–O(1) 2.087(3) Å, Zn–O(Dmf) 2.138(4) Å, Zn–O(w) 2.067(3) Å (табл. 2).

Координационные 1D-полимеры в кристалле стабилизированы внутримолекулярными ВС O(1w)–H \cdots O(1), донором протона выступает молекула воды, а акцептором – некоординированный атом кислорода карбоксильной группы лиганда $5,5'$ -Rda-Rda $^{2-}$, с образованием гексапсевдометаллоцикла, подобно найденным в I–III. Эта же молекула воды вовлечена в образование и более слабой межмолекулярной ВС O(w)–H \cdots O(1)* (табл. 3). В результате, в кристалле цепочки объединены межмолекулярными ВС как O(w)–H \cdots O(1), так и C–H \cdots O в слое (рис. 4б). Трехмерный каркас формируют взаимодействия S \cdots S (3.493 Å), образующие между органическими лигандами координационных полимеров гексамакроциклы SCSSCS (рис. 5).

Попытки получить комплексы переходных металлов с RdaH и дополнительными мостиковыми лигандами класса *bis*(пиридина) привели к образованию двух новых координационных 1D-полимеров V и VI, однако взаимодействие соли

Co(II) с RdaH и Bpe привело к получению уже известного комплексного соединения Co(II) с глицином VII [27].

Соединение V кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ (табл. 1). В независимой части элементарной ячейки выявлен атом металла и лиганд $Viру$ с симметрией C_2 , один монодепротонированный лиганд Rda $^-$ и одна молекула воды, последние в общем положении. Октаэдрический координационный полиэдр Co(II) образован набором донорных атомов N_2O_4 (рис. 6а). В экваториальной плоскости полиэдра расположены все атомы кислорода, два из которых принадлежат двум органическим анионам Rda $^-$ и двум молекулам воды, межатомные расстояния Co–O(Rda) и Co–O(w) равны 2.062(3) и 2.144(3) Å соответственно (табл. 2). При этом в аксиальных позициях полиэдра расположены два атома азота, принадлежащих двум лигандам $Viру$, межатомное расстояние Co–N равно 2.158(6) Å. Так как $Viру$ координируется к двум атомам металла как *exo*-бидентатный лиганд, то в кристалле выявлены цепочки координационных 1D-полимеров. Межатомное расстояние между двумя атомами металла, связанными лигандом $Viру$, равно 11.396 Å, а диэдральный угол между ароматическими циклами последнего равен 121.18°. Так как лиганды Rda $^-$ координируются к атому металла монодентатно, вовлекая лишь один атом кислорода карбоксильной группы, последние вместе с

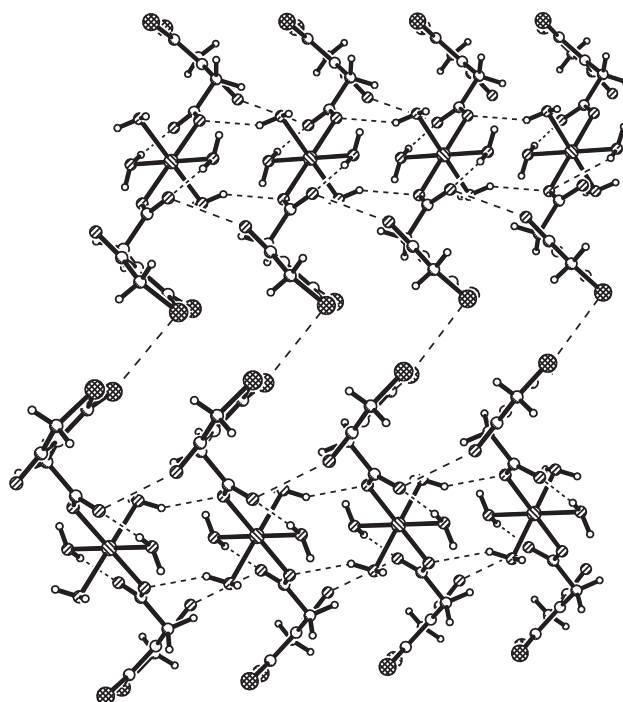


Рис. 3. Формирование супрамолекулярного 3D-полимера за счет взаимодействия S...S в кристалле II.

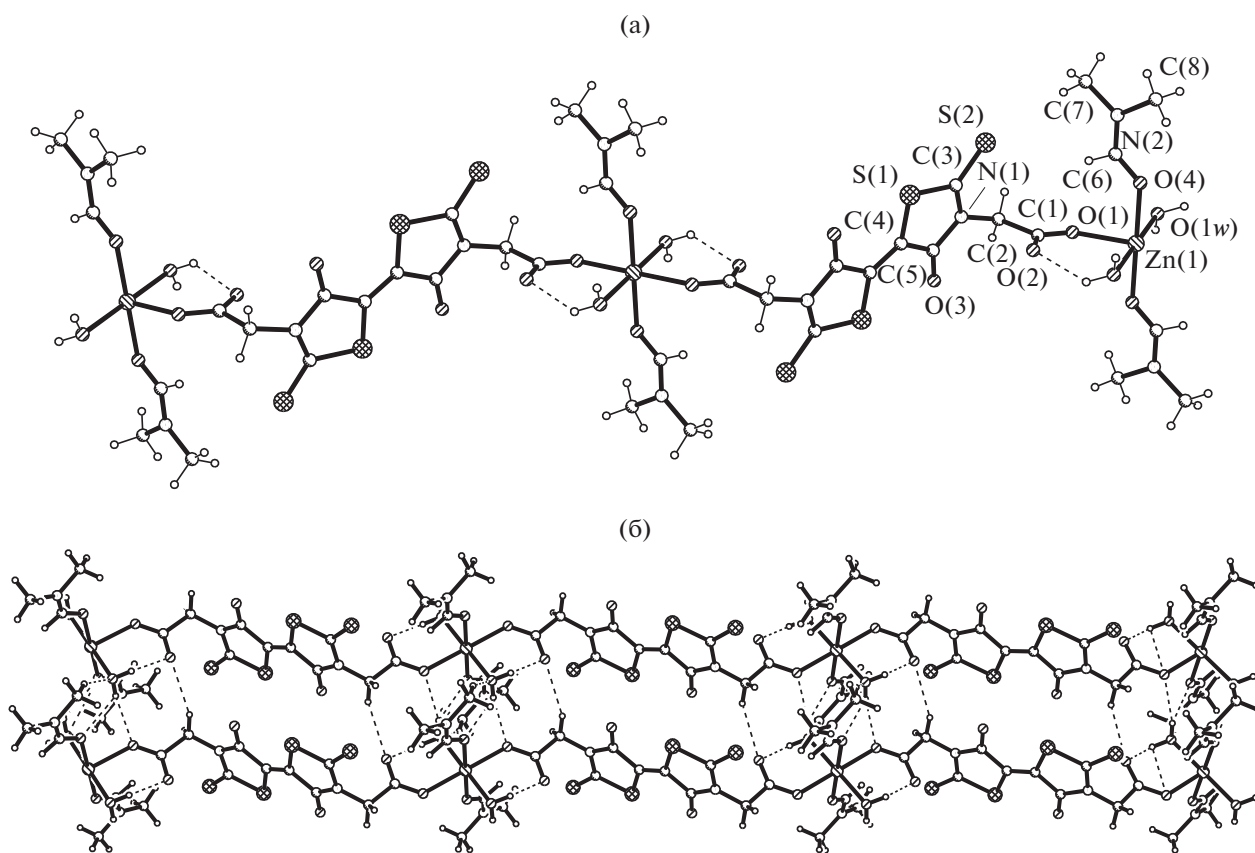


Рис. 4. Формирование координационного 1D-полимера в IV (а), объединение координационных полимеров в слои в IV посредством водородных связей (б).

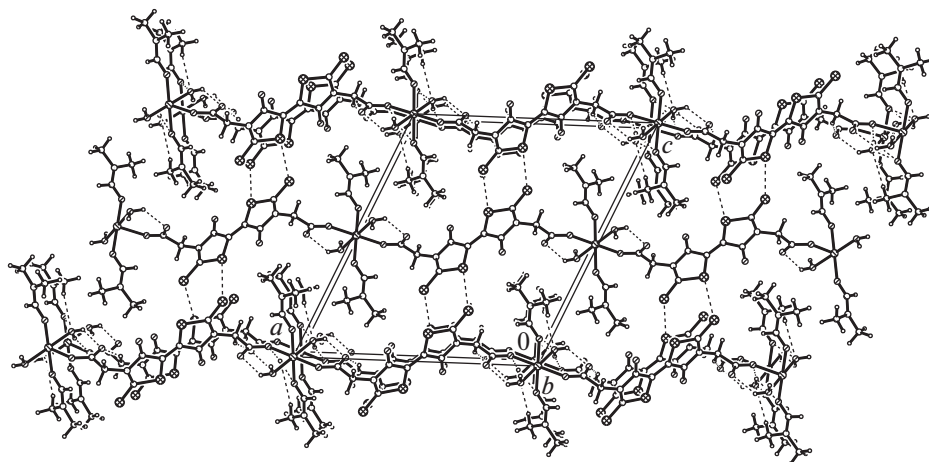
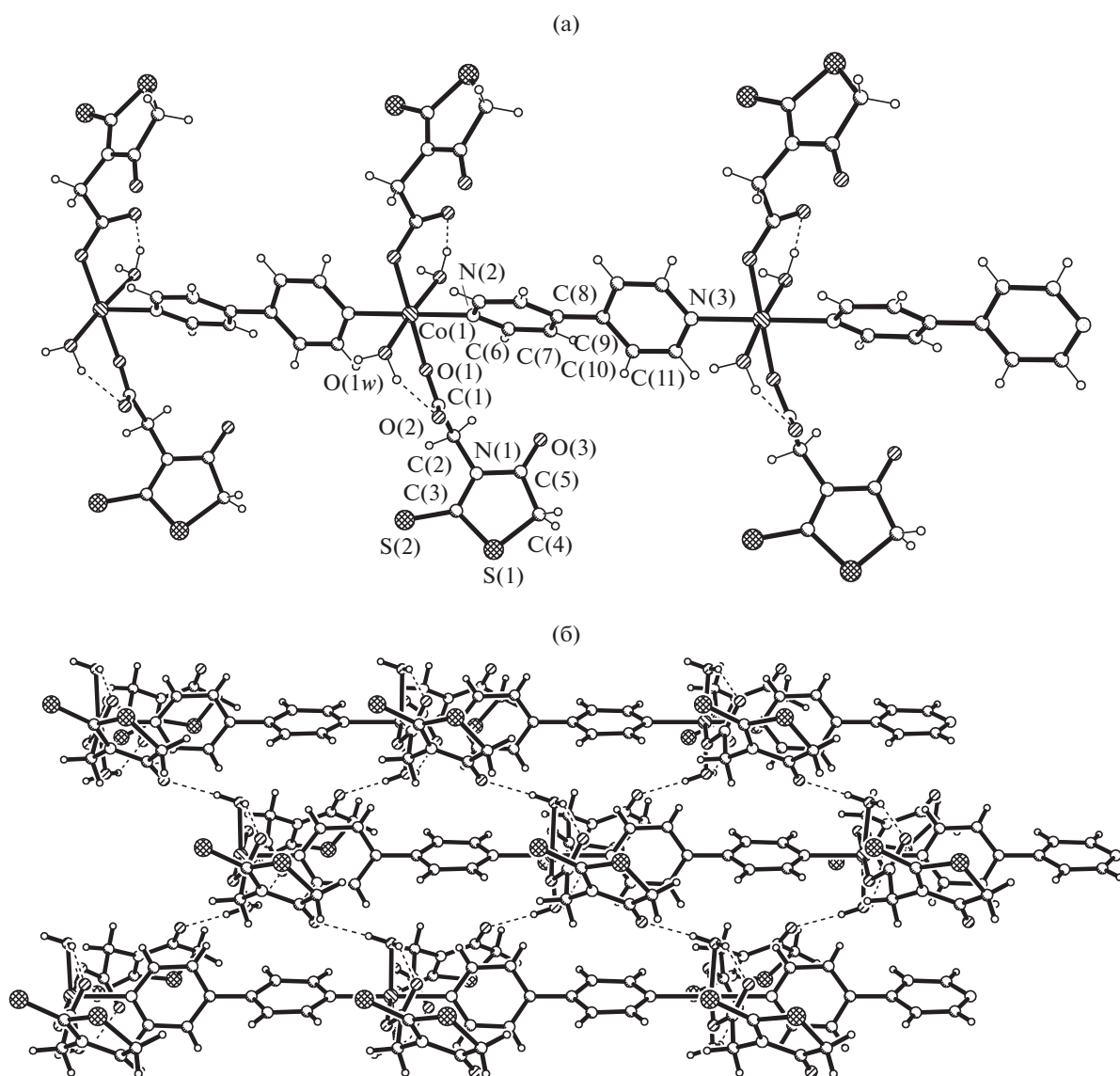


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры IV.

Рис. 6. Формирование координационного 1D-полимера посредством Віру в V (а), формирование слоя посредством межмолекулярных ВС $O(1w) \cdots H \cdots O$ между координационными полимерами в V (б).

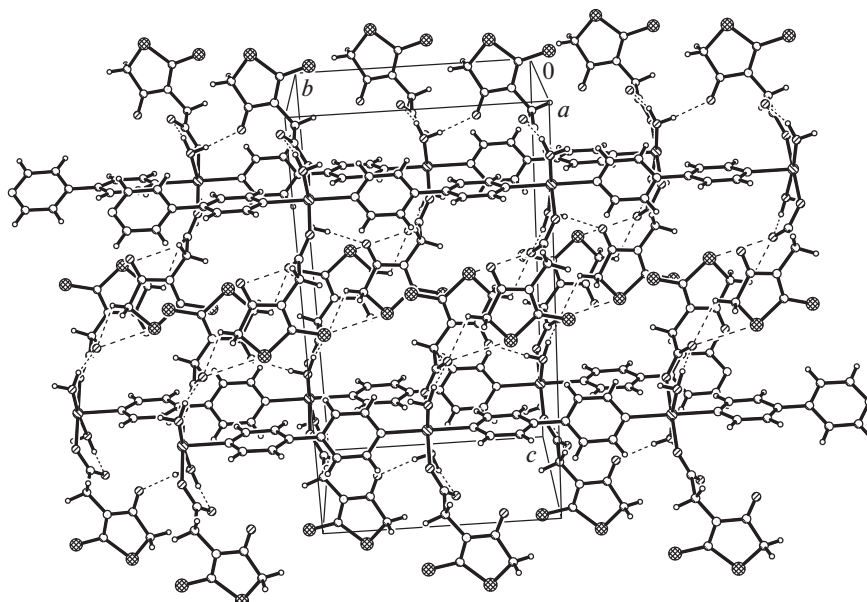


Рис. 7. Фрагмент кристаллической структуры V.

молекулами воды не развивают, а лишь украшают координационные цепочки в кристалле.

Позиции всех компонентов координационного полимера стабилизированы внутримолекулярными ВС $O(w)-H\cdots O$ с образованием гексаметаллоциклов, в которых донорами протонов служат молекулы воды, а акцепторов — некоординированные атомы кислорода карбоксильных групп (табл. 3). В кристалле координационные цепочки объединены в слои посредством межмолекулярных ВС $O(w)-H\cdots O$, в которых донорами протонов служат молекулы воды, а акцепторов — карбонильные атомы кислорода лиганда Rda^- , связанные с пентациклом (табл. 3, рис. 6б). Формирование трехмерного каркаса в кристалле обеспечено лишь слабыми взаимодействиями типа $C-H\cdots O$ (табл. 3) и $O(2)\cdots S(1)^*$ (3.122 Å) между мостиковыми органическими лигандами соседних координационных полимеров (рис. 7).

Использование соли $Cd(II)$ и Bpe вместо $Co(II)$ и $Bipy$ привело к образованию соединения VI, нового как по составу, так и по строению. Соединение VI кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (табл. 1). В элементарной ячейке кристалла выявлены один атом металла, два монодепротонированных лиганда Rda^- и один лиганд Bpe в общих положениях. В результате не только различного способа координации двух кристаллографически независимых лигандов Rda^- , но и отличного от найденного способа в I—III и V, в кристалле формируются centrosymmetric биядерные фрагменты $[Cd(Rda)_2]_2$, в которых два органических лиганда координируются тридентатно-мостиковым способом: бидентатно-хелатным способом к одному атому металла и монодентатно — к другому, а два лиганда — только би-

дентатно-хелатным способом к одному атому металла, все четыре лиганда используют лишь атомы кислорода карбоксильных групп (рис. 8а). Такие способы координации для этого лиганда ранее найдены в соединениях $Sn(IV)$ [16]. Эти биядерные фрагменты развиваются дальше в координационные 1D-полимеры в виде ленты посредством мостиковых *exo*-бидентатных лигандов Bpe . Координационный полиэдр атома $Cd(1)$ образован набором донорных атомов N_2O_5 , т.е. КЧ атома металла равно 7 и форма координационного полиэдра — пентагональная бипирамида (рис. 8а). Межатомные расстояния $Cd-O(Rda)$ находятся в интервале 2.307(2)–2.660(3) Å, а $Cd-N$ равны 2.300(2) и 2.326(2) Å (табл. 2). Межатомное расстояние $Cd\cdots Cd$ в centrosymmetric биядерном фрагменте равно 3.949 Å, а вдоль лиганда Bpe — 13.919 Å (рис. 8б). В кристалле ленточные координационные 1D-полимеры связаны между собой лишь слабыми межмолекулярными ВС $C-H\cdots O$ с вовлечением донорных групп как лигандов Rda^- , так и Bpe , а как акцепторы участвуют атомы кислорода лиганда Rda^- (табл. 3, рис. 9).

Попытка получить комплексы $Co(II)$ с $RdaH$ и Bpe сольватотермальным способом привела к распаду лиганда $RdaH$ и получения соединения с глицином VII (рис. 10), уже известного в литературе, но полученного прямым способом [27].

Таким образом, структурное исследование соединений $[Co(Rda)_2(H_2O)_4]$ (I), $[Ni(Rda)_2(H_2O)_4]$ (II), $[Zn(Rda)_2(H_2O)_4]$ (III), $[Zn(5,5'-Rda-Rda)(Dmf)_2(H_2O)_2]_n$ (IV), $[Co(Rda)_2(Bipy)(H_2O)_2]_n$ (V) и $[Cd(Rda)_2(Bpe)]_n$ (VI) показало, что роданин-3-уксусная кислота ($RdaH$) в комплексах ведет себя как монодепротонированный лиганд, который может координироваться к атомам металла моно-,

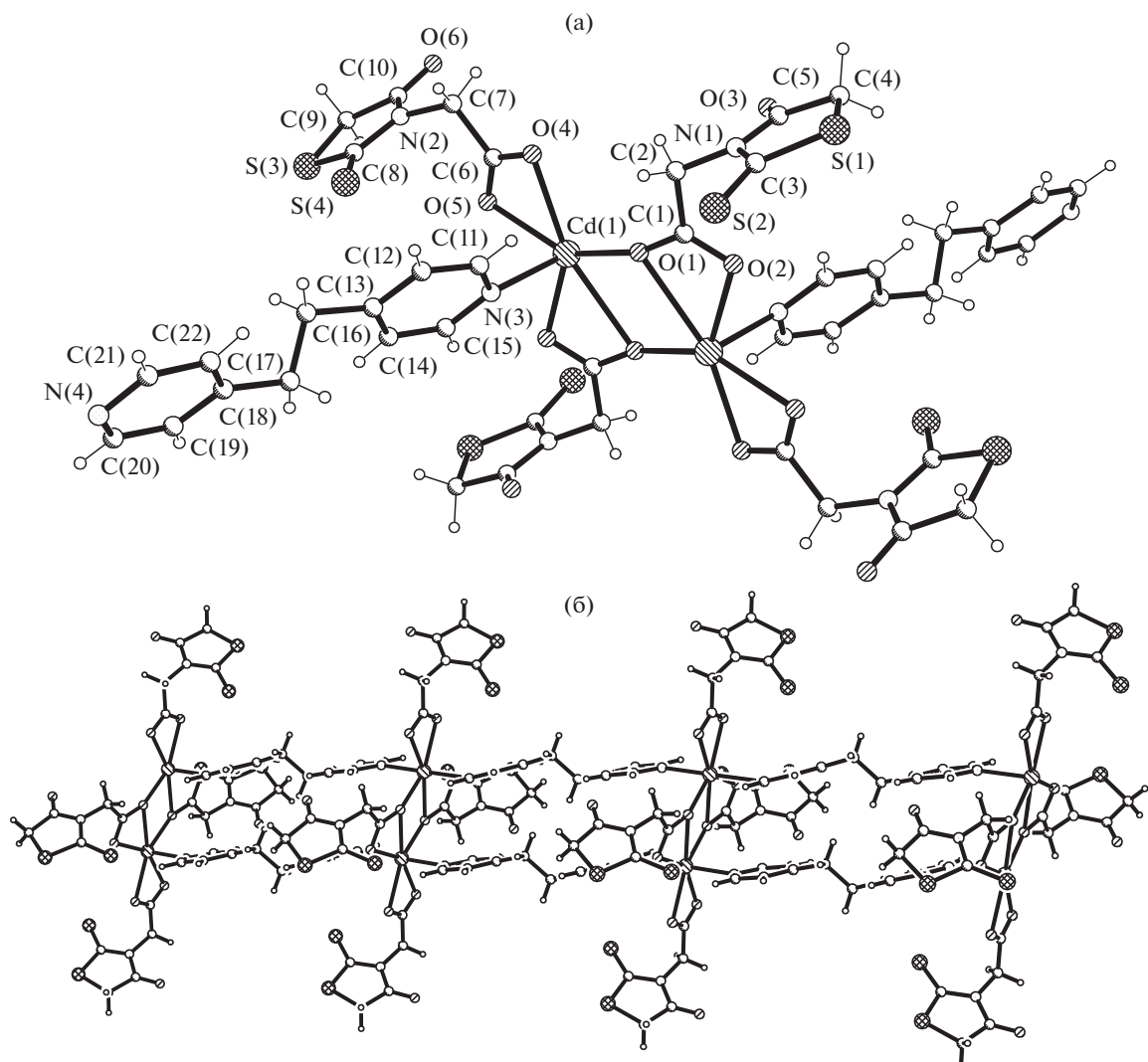


Рис. 8. Формирование биядерного фрагмента в VI (а), объединение биядерных фрагментов посредством Br с образованием двойного координационного 1D-полимера в VI (б).

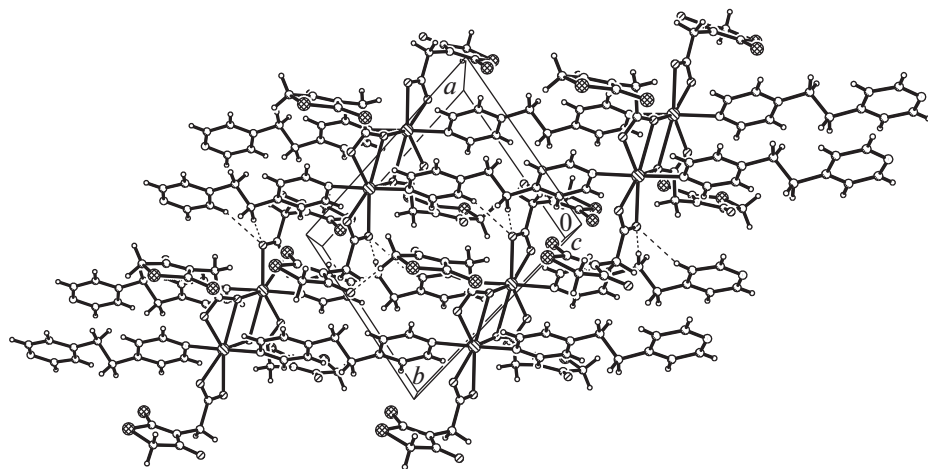


Рис. 9. Фрагмент кристаллической структуры VI.

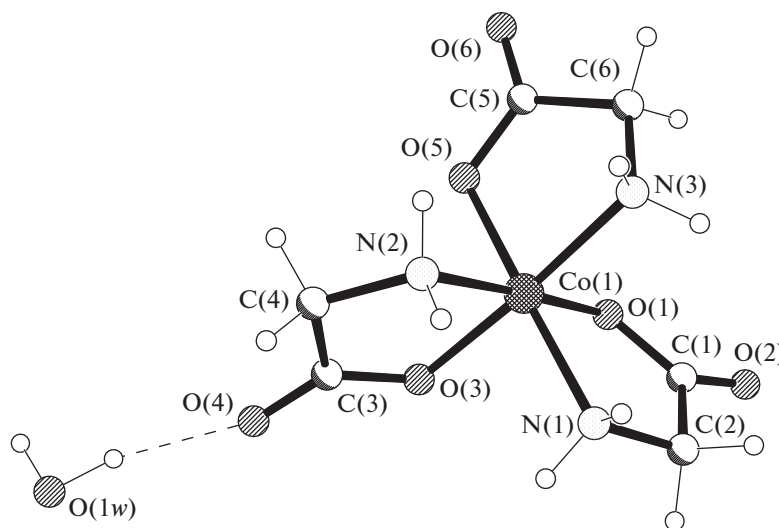


Рис. 10. Молекулярная структура комплекса VII.

би- или тридентатно, используя только атомы кислорода карбоксильной группы. В определенных условиях конденсация двух подобных лигандов привела к образованию нового лиганда с ехтомостиковой функцией. Однако в основном получить координационные полимеры с RdaH можно, привлекая лишь дополнительные лиганды класса бис-пиридинов с мостиковой функцией.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.15 и 20.80009.5007.28 Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gendy El.Z., Abdel Rahman R.M., Fazy M.M., Mahmoud M.B. // *J. Ind. Chem. Soc.* 1990. V. 67. P. 927.
- Shah V., Pant C.K., Joshi P.C. // *Asian J. Chem.* 1993. V. 5. P. 83.
- Vicini P., Geronikaki A., Anastasia K. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2006. V. 14. P. 3859.
- Zervosen A., Lu W.P., Chen Z. et al. // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2004. V. 48. P. 961.
- Liu H.L., Li Z., Anthonsen T. // *Molecules.* 2000. V. 5. P. 1055.
- Sen M., Sathya C.D. // *Ind. J. Exp. Bio.* 1994. V. 13. P. 279.
- Kshirsagar V., Gandhe S., Gautam M. D. // *Asian J. Chem.* 2008. V. 20. № 6. P. 4955.
- Gupta P.N., Raina A. // *Asian J. Chem.* 1990. V. 2. P. 73.
- Kodama M., Mahatma A.B., Raut A.K. // *Bull. Chem. Soc.* 1994. V. 63. P. 592.
- Allen F.H. // *Acta Crystallogr. B.* 2002. V. 58. № 1–3. P. 380.
- Tejchman W., Skorska-Stania A., Zesławska E. // *J. Chem. Crystallogr.* 2016. V. 46. P. 181.
- Barakat A., Ali M., Al-Majid A.M., Ghabbour H.A. // *Z. Kristallogr. New Crystal Struct.* 2017. V. 232. P. 141.
- Barakat A., Ghabbour H.A., Al-Majid A.M. et al. // *Z. Kristallogr. New Crystal Struct.* 2016. V. 231. P. 319.
- Jin X., Zheng C.J., Song M.X. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2012. V. 56. P. 203.
- Murugan R., Anbazhagan S., Sriman Narayanan S. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. № 8. P. 3272.
- Zhang R., Sun J., Ma C. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. P. 4366.
- Liang M., Xu W., Cai F. et al. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. C111. P. 4465.
- Coropceanu E., Croitor L., Gdaniec M. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* V. 362. № 7. P. 2151.
- Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.V. et al. // *Cryst-EngComm.* 2012. V. 14. P. 3750.
- Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 2. P. 814.
- Croitor L., Coropceanu E., Chisca D. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 6. P. 3015.
- CrysAlis RED. O.D.L. Version 1.171.34.76. 2003.
- Sheldrick G. // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
- Iijima K., Le Gal Y., Lorcy D., Mori T. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 18400.
- Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1330.
- Mohamed G., Omar M., Ibrahim A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. № 12. P. 4801.
- Zhao X.-J., Du M., Wang Y., Bu X.-H. // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 692. № 1–3. P. 155.