

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦИС-ДИАКВАБИС(СУЛЬФАПИРИДАЗИНАТО)НИКЕЛЯ(II)

© 2011 Э.Б. Миминошвили<sup>1</sup>\*, Л.А. Беридзе<sup>2</sup>, С.Р. Зазашвили<sup>2</sup><sup>1</sup>Грузинский технический университет, Тбилиси<sup>2</sup>Тбилисский государственный медицинский университет

Статья поступила 11 января 2010 г.

Ранее нами было установлено, что этазол и сульфадиметоксин (представители сульфаниламидов) не координируются с металлами Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и в комплексных соединениях этих металлов они являются внешнесферными анионами. В работе представлены результаты исследования структуры еще одного представителя сульфаниламидов — сульфапиридазинсодержащего соединения  $[\text{Ni}(\text{A})_2(\text{OH}_2)_2]$ , где А — анион сульфапиридазина ( $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  — 6-(*n*-аминобензолсульфамидо)-3-метоксипиридазин) координирован атомами азота (N(1) и N(2)), выполняя функцию бидентатно-циклического лиганда. Симметрия и параметры элементарной ячейки: моноклиная, пространственная группа  $C2/c$ ,  $a = 20,116(3)$ ,  $b = 8,221(2)$ ,  $c = 16,923(4)$  Å,  $\beta = 75,19(5)^\circ$ ,  $V = 2705,6(7)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 293$  К,  $Z = 4$ . Окончательное значение  $R = 0,048$  получено для 1930 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$ . Структура построена из комплексных молекул.

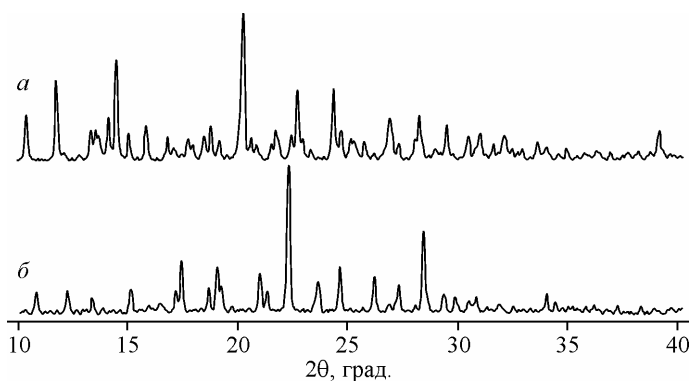
**Ключевые слова:** комплексные соединения, структурный анализ, сульфолами-ды, сульфапиридазин.

В процессе исследования комплексообразования сульфамидных препаратов как в ранних, так и в недавно опубликованных работах [1—3] нами было установлено, что они в основном являются внешнесферными анионами. Показано, в частности, что сульфадиметоксин и этазол не координируются к атомам металлов, имеющих малый ионный радиус (Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)); комплексы с координированным этазолом получены только с металлами с большим ионным радиусом (Sr(II), Ba(II)) [4]. Аналогичного результата по отношению к Ni(II) ожидали и в случае сульфамидного препарата — сульфапиридазина ( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$  — 6-(*n*-аминобензолсульфамидо)-3-метоксипиридазин), который как по свойствам (наличие одинаковых донорных атомов), так и по геометрическим размерам весьма близок к сульфадиметоксину ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ ) и этазолу ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ ). Данные рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов сульфапиридазинсодержащих соединений поставили под сомнение наше предположение. Чтобы исключить возможность искажения результатов из-за выветривания вещества при хранении, решили провести синтез какого-нибудь соединения сульфапиридазина и перепроверить результаты рентгенофазового анализа; одновременно получить пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы (синтез всех соединений с сульфидами проведен в аналогичных условиях).

**Синтез соединения  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .** Для получения комплекса металла с сульфапиридазином к водному раствору сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) добавляли водный раствор натриевой соли сульфапиридазина в молярном соотношении 1:2. Химический процесс можно выразить уравнением:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}(\text{A}) \rightarrow \text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Через несколько суток из растворов выделялись темно-зеленые кристаллы разной формы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

\* E-mail: mimino@gtu.edu.ge

Рис. 1. Дифрактограммы:  $\text{Ni}(\text{Aet})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (a),  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (b)



**Аналитические данные.** Найдено, %: Ni 8,92, C 40,37, H 4,22, N 17,26. Для состава соединения  $\text{NiC}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_2$  вычислено, %: Ni 8,98, C 40,44, H 4,01, N 17,15.

**Рентгеноспектральные данные.** Анализ рентгеновского спектра (снят с помощью растрового электронного микроскопа DSM-960 "Оптон", оборудованного рентгеновским микроанализатором "Линк")

показал, что соединение под влиянием электронного пучка заряжается и частично разлагается. Несмотря на это, без сомнения, можно сказать, что соединение  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  содержит Ni и S.

**Рентгенофазовый анализ.** РФА (проведен на автоматическом дифрактометре HZG-4,  $\lambda\text{CuK}\alpha$ ,  $\beta$ -фильтр,  $2\theta/\theta$  непрерывная съемка,  $2\theta = 10\text{--}43^\circ$ ) показал, что порошок соединения  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не содержит исходных компонентов и является индивидуальным кристаллическим веществом.

Результат РФА не изменился, указывая на разность структур  $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  — анион этазола) и  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и требовал более подробного изучения структуры соединения  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Действительно, при сопоставлении дифрактограмм ясно видно отличие (рис. 1). Например, на дифрактограмме соединения  $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  начальным, сравнительно интенсивным максимумам соответствуют угловые положения  $2\theta$  10,4, 11,8, 14,5 и 20,3°, тогда как на дифрактограмме  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  сравнительно интенсивным максимумам соответствуют другие угловые положения  $2\theta$  — 17,4, 19,0, 21,0 и 22,3°.

**Кристаллографические данные для  $\text{Ni}(\text{A})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Валовый состав  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_2\text{Ni}$ , формульный вес  $M_r = 653,323$ ; симметрия моноклиная, пространственная группа  $C2/c$ ,  $a = 20,116(3)$ ,  $b = 8,221(2)$ ,  $c = 16,923(4)$  Å,  $\beta = 75,19(5)^\circ$ ,  $V = 2705,6(7)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 293$  К,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,61$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 36,80$  см<sup>-1</sup>. Набор экспериментальных данных получен на автоматическом дифрактометре SYNTEX P-1 ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54180$  Å, графитовый монохроматор). Метод съемки  $\theta/2\theta$ -сканирование ( $2\theta_{\text{max}} = 53^\circ$ ). Из 2275 отражений в уточнении использовали 1930 независимых с  $I \geq 2\sigma(I)$ . Модель структуры неводородных атомов определена прямым методом, положения атомов водорода найдены из разностного синтеза. Уточнение структуры проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении тепловых колебаний неводородных атомов и в изотропном — для атомов H. Окончательное значение R-фактора 0,048. В расчетах использован комплекс программ SHELXTL [5]. Координаты и температурные факторы  $U_{\text{eq}}$  и  $U_{\text{H}}$  приведены в табл. 1, распределение и нумерация атомов независимой части структуры  $[\text{Ni}(\text{A})_2(\text{OH}_2)_2]$  — на рис. 2, а линейные и угловые параметры в структуре приведены в табл. 2.

**Описание структуры.** В исследуемом соединении структурной единицей является комплексная молекула  $[\text{Ni}(\text{A})_2(\text{OH}_2)_2]$  (см. рис. 2). Координационное число Ni(II) равно шести. Так как атом никеля находится на оси симметрии второго порядка, полиэдр получается с помощью трех незави-

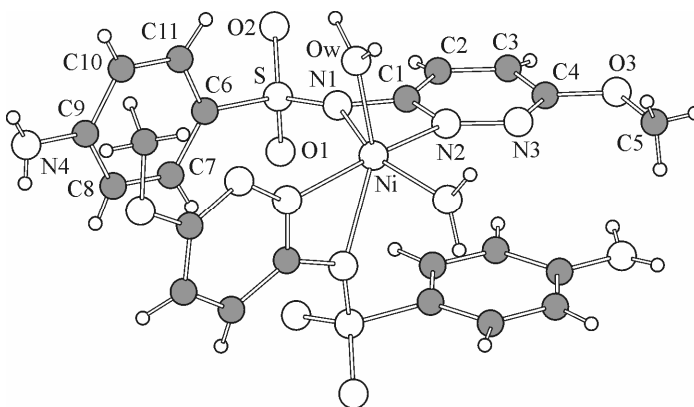


Рис. 2. Распределение и нумерация атомов независимой части структуры  $[\text{Ni}(\text{A})_2(\text{OH}_2)_2]$

Т а б л и ц а 1

Координаты ( $\times 10^4$  для неводородных атомов,  $\times 10^3$  для атомов H) и тепловые факторы атомов ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) в структуре  $[\text{Ni}(\text{A})_2(\text{OH}_2)_2]$

| Атом | x          | y         | z         | $U_{\text{eq}}$ | Атом  | x        | y       | z       | $U_{\text{eq}}/U_{\text{H}}$ |
|------|------------|-----------|-----------|-----------------|-------|----------|---------|---------|------------------------------|
| Ni   | 0000       | 818,0(5)  | 2500      | 21(1)           | C(8)  | -1549(2) | 4790(4) | 1395(2) | 29(3)                        |
| S    | -1047,4(7) | 4266,0(8) | 3524,3(7) | 25(2)           | C(9)  | -2114(2) | 3765(4) | 1465(2) | 30(3)                        |
| O(w) | -799(2)    | -795(4)   | 2948(2)   | 37(3)           | C(10) | -2333(2) | 2863(4) | 2190(2) | 32(3)                        |
| O(1) | -629(3)    | 5747(4)   | 3376(3)   | 38(4)           | C(11) | -2006(2) | 3015(4) | 2813(2) | 32(3)                        |
| O(2) | -1569(3)   | 4250(4)   | 4306(3)   | 38(5)           | H(w1) | -77(3)   | -197(5) | 285(3)  | 72(5)                        |
| N(1) | -510(2)    | 2701(5)   | 3329(2)   | 39(4)           | H(w2) | -124(4)  | -53(5)  | 335(4)  | 71(3)                        |
| N(2) | 277(2)     | 1214(4)   | 3557(2)   | 31(3)           | H(1)  | -32(4)   | 395(5)  | 487(4)  | 77(3)                        |
| N(3) | 748(2)     | 546(4)    | 3912(2)   | 29(4)           | H(2)  | 43(4)    | 296(5)  | 547(4)  | 76(3)                        |
| C(1) | -158(2)    | 2364(4)   | 3890(2)   | 30(3)           | H(3)  | 189(4)   | -70(4)  | 498(4)  | 73(4)                        |
| C(2) | -135(2)    | 3041(4)   | 4634(2)   | 32(4)           | H(4)  | 148(4)   | -158(4) | 447(3)  | 75(4)                        |
| C(3) | 329(2)     | 2393(4)   | 5029(2)   | 33(3)           | H(5)  | 206(4)   | -42(5)  | 412(4)  | 72(4)                        |
| C(4) | 763(2)     | 1151(4)   | 4626(2)   | 36(4)           | H(6)  | -83(4)   | 542(5)  | 196(4)  | 74(4)                        |
| O(3) | 1220(2)    | 534(5)    | 5017(3)   | 32(5)           | H(7)  | -218(4)  | 397(5)  | 50(4)   | 73(4)                        |
| C(5) | 1689(3)    | -670(5)   | 4586(3)   | 39(3)           | H(8)  | -274(4)  | 304(5)  | 87(4)   | 73(5)                        |
| N(4) | -2438(3)   | 3665(5)   | 843(3)    | 37(4)           | H(9)  | -139(4)  | 531(4)  | 90(4)   | 74(4)                        |
| C(6) | -1454(2)   | 4094(4)   | 2739(2)   | 31(4)           | H(10) | -272(4)  | 232(5)  | 228(4)  | 73(5)                        |
| C(7) | -1223(2)   | 4948(4)   | 2012(3)   | 30(4)           | H(11) | -211(4)  | 246(5)  | 328(4)  | 72(4)                        |

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния ( $d$ ,  $\text{\AA}$ ) и валентные углы ( $\omega$ , град.) структуры  $[\text{Ni}(\text{A})_2(\text{OH}_2)_2]$

| Связь     | $d$      | Угол        | $\omega$ | Угол         | $\omega$ |
|-----------|----------|-------------|----------|--------------|----------|
| Ni—O(w)   | 2,072(3) | O(w)NiN(1)  | 91,5(1)  | SN(1)Ni      | 149,4(3) |
| Ni—N(1)   | 2,164(4) | O(w)NiN(2)  | 93,6(1)  | C(1)N(2)N(3) | 124,3(3) |
| Ni—N(2)   | 2,031(4) | O(w)NiO(w)* | 100,4(1) | C(1)N(2)Ni   | 101,0(3) |
| S—N(1)    | 1,658(4) | O(w)NiN(1)* | 152,9(1) | N(3)N(2)Ni   | 134,7(2) |
| S—O(1)    | 1,465(4) | O(w)NiN(2)* | 98,2(1)  | C(4)N(3)N(2) | 115,8(3) |
| S—O(2)    | 1,463(5) | N(1)NiN(2)  | 60,4(1)  | N(2)C(1)N(1) | 104,9(3) |
| S—C(6)    | 1,735(5) | N(1)NiN(1)* | 88,6(1)  | N(2)C(1)C(2) | 120,3(4) |
| N(1)—C(1) | 1,350(6) | N(1)NiN(2)* | 105,4(1) | N(1)C(1)C(2) | 134,5(3) |
| N(2)—C(1) | 1,313(5) | N(2)NiN(2)* | 161,5(1) | C(3)C(2)C(1) | 117,8(3) |
| N(2)—N(3) | 1,361(6) | O(2)SO(1)   | 114,2(2) | C(2)C(3)C(4) | 118,8(3) |
| N(3)—C(4) | 1,314(5) | O(2)SN(1)   | 116,9(2) | N(3)C(4)O(3) | 118,9(3) |
| C(1)—C(2) | 1,388(5) | O(1)SN(1)   | 107,1(2) | N(3)C(4)C(3) | 124,4(4) |
| C(2)—C(3) | 1,386(6) | O(2)SC(6)   | 109,0(3) | O(3)C(4)C(3) | 116,7(3) |
| C(3)—C(4) | 1,402(5) | O(1)SC(6)   | 108,7(3) | C(4)O(3)C(5) | 116,7(4) |
| C(4)—O(3) | 1,361(6) | N(1)SC(6)   | 101,3(2) | C(11)C(6)S   | 120,2(3) |
| O(3)—C(5) | 1,432(6) | C(1)N(1)S   | 116,8(3) | C(7)C(6)S    | 120,2(3) |
| N(4)—C(9) | 1,375(7) | C(1)N(1)Ni  | 93,6(3)  |              |          |

\*  $-x$ ,  $-y+1/2$ ,  $z$ .

симых атомов. Два из них, атомы азота (N(1) и N(2)), принадлежат аниону сульфациридазина (в соединении  $[\text{Sr}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)(\text{OH}_2)_5](\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  координация с атомом металла осуществляется атомами N(1) и O(2) аниона этазола) и один атом кислорода — молекуле воды (O(w)).

В координационной сфере металла расстояния Ni—Lig меняются в широком диапазоне (Ni—N(1) 2,164(4), Ni—N(2) 2,031(4), Ni—O(H<sub>2</sub>O) 2,072(3) Å). Заслуживающая внимания разница в длинах связей Ni—N (~0,13 Å), видимо, определяется наличием четырехчленного цикла NiN(1)C(1)N(2). В последнем угол N(1)NiN(2) у атома металла значительно уменьшен (60,4(1)°). Аналогичное поведение сульфида описано в комплексе Ni(II), *транс*-дипиридин-бис(сульфамеразино)никель(II)-пиридине, где Ni(II) с сульфамеразином (метилсульфазин) также образует четырехчленный цикл NiN(1)C(1)N(2), угол N(1)NiN(2) на 3° больше (63,36(7)°), а длина связи Ni—N(1) (2,1396(18)Å) приблизительно на 0,02 Å меньше [6], чем в исследуемом соединении.

Анион сульфациридазина образуется депротонированием группы —NH и координирован к атому металла атомами N(1) и N(2), выполняя роль бидентатно-циклического лиганда. Шестичленные кольца имеют практически плоское строение. Расстояния C—C и углы CCC в бензольном ядре находятся в пределах 1,374(6)—1,405(4) Å и 117,4(4)—121,9(3)°. Двугранный угол между плоскостями бензольного и пиридазинового колец (угол *ванны* Θ) равен 89,1°. Двугранный угол (угол *гош*-конформации Φ) между C(6)SN(1) и SN(1)C(1) равен 7,2°. Следует отметить, что в отличие от угла *ванны* Θ, который находится в пределах приведенных в литературе значений, в исследуемом комплексе угол *гош*-конформации Φ значительно меньше, чем в комплексе Ni(II) с сульфамеразином ( $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) — 57,8° [6], в координированном этазоле ( $[\text{Sr}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)(\text{OH}_2)_5](\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) — 71,62° [4], в молекуле сульфадиметоксина (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S) — 58,8° [7], в свободных анионах последнего в соединении  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 62,72° и 68,47° [2]). Длины связей и валентные углы между атомом серы и тетраэдрически связанными атомами в исследуемом соединении сравнительно мало отличаются от рассмотренных выше, но это отличие требует рассмотрения. Остальные линейные и угловые параметры в пределах погрешности хорошо согласуются с литературными данными.

В структуре обнаружена водородная связь типа OH...O (расстояния O(w)—H(w1) 0,979(7), H(w1)...O(1) 2,127(7), O(w)...O(1) 2,975(4) Å, угол O(w)H(w1)O(1) 144(1)°).

По нашему мнению, причиной такой деформации координированного аниона сульфациридазина по сравнению с рассмотренными выше свободными молекулами и анионами является его координирование, а по сравнению с координированными анионами — расположение анионов в *цис*-позиции. В комплексах  $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и  $[\text{Sr}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2) \times (\text{OH}_2)_5](\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  анионы сульфамеразина и этазола находятся в *транс*-позициях. Причины нахождения анионов сульфациридазина в *цис*-позициях соединения  $[\text{Ni}(\text{A})_2(\text{OH}_2)_2]$  следует искать в разных типах окружения молекул воды в катионе  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  реагента NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O [8].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К. и др. // Тез. докл. Нац. кристаллохим. конф. — Черноголовка: ИПХ РАН, 1998.
2. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 4. — С. 787 — 790.
3. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 1. — С. 177 — 182.
4. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А., Зазашвили С.Р. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 1. — С. 186 — 191.
5. Sheldrick G.M. User manual, Revision 4, Nicolet XRD Corporation, USA, 1983.
6. Hossain G.M.G., Amoroso A.J. // Acta Crystallogr. — 2006. — **E62**. — P. m2721 — m2722.
7. Миминошвили Э.Б., Едидберидзе Д.А., Миминошвили К.Э., Зазашвили С.Р. // Georgian Engineering News. — 2007. — **1**. — С. 51 — 54.
8. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. — М.: Мир, 1987. — С. 402 — 408.