

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 2,6-ПИРИДИНДИМЕТИЛДИКАРБОКСИЛАТОМ

© 2023 г. И. Булхак<sup>1</sup>, Д. Уреке<sup>1</sup>, В. Кравцов<sup>2</sup>, П. Боурош<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

<sup>2</sup>Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

\*e-mail: pavlina.bourosh@ifm.md

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 23.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Кипячением 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в метаноле синтезирован 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат (L), а его взаимодействие с солями Ca(II), Sr(II), Ba(II) и тиоцианатом кобальта(II) привело к образованию трех комплексных гетерометаллических соединений  $[\text{CaL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (I),  $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (II) и  $[\text{BaCoL}_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS-}\kappa\text{N})_2]$  (III). Состав и структура соединений I и II–III определены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и PCA (CCDC № 2166019–2166022 соответственно). Установлено, что изоструктурные соединения Ca(II) и Sr(II) ионные и образованы комплексными катионами  $[\text{CaL}_3]^{2+}$  и  $[\text{SrL}_3]^{2+}$  и комплексными анионами  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , а соединение Ba(II) – молекулярный комплекс, в котором фрагменты  $[\text{BaL}_3]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  объединены между собой двумя мостиковыми лигандами  $(\text{NCS})^-$  комплексных анионов. При этом во всех трех соединениях к щелочноземельным атомам координированы по три тридентатных лиганда L.

**Ключевые слова:** гетерометаллические комплексы Ca(II), Sr(II), Ba(II)/Co(II), 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат, ИК-спектры, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X2270013X, **EDN:** BNUUTJ

Фрагменты 2,6-пиридиндиалкилдикарбоксилата (L) присутствуют в структуре различных органических соединений, таких как циклические полиэферы, криптанды и макроциклические ионофоры, а также в их комплексах [1–6]. При этом они вовлечены в различных комплексах в качестве полидентатных лигандов с мостиковой функцией [7–9]. Координационные архитектуры моно-, би- и полиядерных соединений металлов зависят в основном от двух факторов: геометрии координационных полиэдров ионов металлов и характеристик самих лигандов [10–17]. 2,6-Пиридиндиалкилдикарбоксилат потенциально является пентадентатным лигандом, так как имеет один донорный атом азота пиридинового фрагмента и четыре атома кислорода двух карбоксилатных групп. Так как геометрические ограничения не могут позволить всем этим атомам координироваться к одному металлическому центру одновременно, то очень часто этот лиганд приводит к образованию комплексов различной размерности. Анализ Кембриджской базы структурных данных (КБСД) [18] показал, что, хотя координационная химия соединений, содержащих 2,6-пиридиндиалкилдикарбоксилатные лиганды, изучена сравнительно мало, этот лиганд может действовать как  $\text{NO}_2^-$ ,

$\text{NO-}$  и  $\text{N-}$ донорный лиганд (O может быть как атомом кислорода карбонильной группы, так и атомом кислорода сложноэфирной группы). При этом структурные данные КБСД [18] показывают, что атом азота участвует во всех типах координации, а вероятность координации карбонильных атомов кислорода выше, чем у эфирной группы.

Так как 2,6-пиридиндиалкилдикарбоксилаты и лиганды на их основе сами содержат лишь протонно-донорные группы C–H, то чаще всего кристаллическая структура подобных соединений стабилизирована за счет слабых межмолекулярных водородных связей (BC) C–H $\cdots$ O и  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий между пиридиновыми кольцами [19, 20].

В настоящей работе представлены новая методика получения соединения L и синтез трех комплексных гетерометаллических соединений состава  $[\text{CaL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (I),  $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (II) и  $[\text{BaCoL}_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS-}\kappa\text{N})_2]$  (III) (L = 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат), образованных в результате взаимодействия различных солей Ca(II), Sr(II), Ba(II) с тиоцианатом кобальта(II) и 2,6-пиридиндикарбонилдихлоридом в метаноле, и результаты их исследования методами ИК-

спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители “х.ч.” без дополнительной очистки. Исходными материалами были: 2,6-пиридиндикарбонилдихлорид, тиоцианат кальция тетрагидрата, тиоцианат кобальта тригидрата, хлорид стронция, аммоний роданистый, тиоцианат бария тригидрата и метанол (Sigma Aldrich). Хотя лиганд L известное соединение [21], мы получали его с использованием более простой методики — кипячением 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в метаноле (без его абсолютизации).

**Синтез 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилата (L).** В 20 мл метанола растворяли 0.19 г (0.93 ммоль) 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида, раствор кипятили в течение 2 ч, затем фильтровали и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Через 2 сут получали белое вещество в виде крупных кристаллов. Выход 0.17 г (94%).

Найдено, %: C 56.15; H 5.05; N 7.26.  
Для  $C_9H_9NO_4$   
вычислено, %: C 55.39; H 4.65; N 7.18.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3451 сл, 3088 сл, 3064 сл, 2972 ср, 2902 сл.ш, 2586 сл, 2351 сл, 1797 сл, 1739 о.с, 1731 пл, 1695 ср, 1571 ср, 1523 сл, 1497 сл, 1450 ср, 1444 ср, 1438 ср, 1426 ср, 1395 сл, 1318 сл, 1289 с, 1243 о.с, 1197 с, 1164 с, 1145 ср, 1081 ср, 1034 сл, 996 о.с, 952 ср, 862 сл, 853 ср, 812 ср, 794 сл, 756 о.с, 722 ср, 695 о.с, 646 ср, 521 сл, 463 ср, 434 ср.

**Синтез  $[Ca(L)_3][Co(NCS)_4]$  (I).** Механическую смесь из 0.05 г (0.22 ммоль) тиоцианата кальция тетрагидрата, 0.06 г (0.26 ммоль) тиоцианата кобальта тригидрата и 0.15 г (0.74 ммоль) 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в молярном соотношении 1 : 1 : 3 суспендировали в 15 мл метанола и кипятили в течение 3 ч. После полного растворения всех компонентов раствор сине-фиолетого цвета отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре на воздухе для кристаллизации. Через 24 ч в растворе образовались кристаллы синего цвета в виде призм, пригодные для РСА. Выход 0.11 г (47%).

Найдено, %: C 40.57; H 2.88; N 10.74; S 14.08; Ca 4.45; Co 6.45.  
Для  $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CaCo$   
вычислено, %: C 40.61; H 2.97; N 10.70; S 13.99; Ca 4.37; Co 6.43.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3390 ср, 3088 сл, 2989 пл, 2958 ср, 2902 сл, 2057 о.с, 1708 о.с, 1588 с, 1489 сл, 1462 ср, 1435 с, 1423 ср, 1324 о.с, 1270 о.с, 1205 сл, 1180 ср, 1148 ср, 1082 ср, 1013 ср, 993 с, 951 ср, 870 ср,

846 ср, 826 ср, 795 о.с, 756 с, 731 с, 693с, 658 ср, 540 сл, 497 пл, 485 пл, 478 ср, 429 ср, 404 ср.

**Синтез  $[Sr(L)_3][Co(NCS)_4]$  (II).** В 10 мл метанола растворяли 0.16 г (1.01 ммоль) хлорида стронция, 0.23 г (1.00 ммоль) тиоцианата кобальта тригидрата и 0.16 г (2.10 ммоль) аммония роданистого (раствор 1). 2,6-Пиридиндикарбонилдихлорид массой 0.61 г (3.00 ммоль) растворяли в 12 мл метанола (раствор 2). При постоянном перемешивании раствор 1 прибавляли к раствору 2, после чего полученную реакционную смесь сине-фиолетого цвета кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Полученный раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре на воздухе для кристаллизации. Через 24 ч в растворе образовались крупные кристаллы синего цвета в виде призм, пригодные для РСА. Выход 0.11 г (44%).

Найдено, %: C 38.68; H 2.89; N 10.23; S 13.39; Co 6.19; Sr 9.13.  
Для  $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CoSr$   
вычислено, %: C 38.61; H 2.82; N 10.17; S 13.30; Co 6.11; Sr 9.09.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3388 сл, 3073 сл, 2958 ср, 2095 сл, 2056 о.с, 1709 о.с, 1587 ср, 1460 ср, 1436 ср, 1426 ср, 1321 о.с, 1268 о.с, 1225 ср, 1203 ср, 1178 ср, 1155 ср, 1148 ср, 1084 ср, 1010 ср, 993 с, 951 ср, 871 ср, 847 ср, 839 сл, 826 ср, 796 сл, 756 с, 730 ср, 693 с, 657 ср, 537 сл, 485 сл, 478 ср, 428 ср.

**Синтез  $[BaCoL_3(\mu-NCS)_2(NCS-\kappa N)_2]$  (III).** В 7 мл метанола растворяли 0.08 г (0.28 ммоль) тиоцианата бария тригидрата и 0.06 г (0.26 ммоль) тиоцианата кобальта тригидрата (раствор 1). 2,6-Пиридиндикарбонилдихлорид массой 0.016 г (0.078 ммоль) растворяли в 15 мл метанола (раствор 2). При постоянном перемешивании раствор 1 прибавляли к раствору 2, после чего полученную реакционную смесь сиреневого цвета кипятили с обратным холодильником в течении 3 ч (молярное соотношение  $Ba^{2+} : Co^{2+} : 2,6\text{-пиридиндикарбонилдихлорид} = 1 : 1 : 3$ ). После этого раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре на воздухе для кристаллизации. На второй день в растворе образовались кристаллы в виде призм синего цвета, пригодные для РСА. Выход 0.11 г (43%).

Найдено, %: C 36.75; H 2.76; N 9.74; S 12.67; Co 5.84; Ba 13.51.  
Для  $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CoBa$   
вычислено, %: C 36.72; H 2.68; N 9.67; S 12.65; Co 5.81; Ba 13.54.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3408 сл.ш, 3178 сл, 3088 сл, 2956 ср, 2292 сл.ш, 2069 с, 2032 с, 1715 о.с, 1584 ср, 1454 ср, 1428 сл, 1349 сл, 1311 о.с, 1261 о.с, 1222 пл, 1200 ср, 1174 ср, 1149 сл, 1084 ср, 1067 пл, 1058 сл, 1028 о.с, 1001 пл, 990 с, 948 ср, 870 ср, 848 ср, 838 сл, 824 ср, 796 сл, 756 с, 728 ср, 695 с, 654 сл, 533 сл.шир, 499 ср, 480 ср, 429 ср.

Таблица 1. Основные частоты в ИК-спектрах соединений L и I–III

| Соединение | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ [21] | $\nu(\text{C}=\text{O})$ [21] | $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [22, 23] | $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [22, 23] | $\delta_{\text{пл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ [24] | $\delta_{\text{непл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ [24] | $\nu(\text{CS})$ [21] | $\delta(\text{NCS})$ [21] | $\nu(\text{M}-\text{N})$ [25] |
|------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------|
| L          |                                    | 1739                          | 1243                                            | 1034                                         | 1164, 1081, 996                                    | 756, 722                                             |                       |                           |                               |
| I          | 2057                               | 1708                          | 1270                                            | 1013                                         | 1180, 1082, 993                                    | 756, 731                                             | 826                   | 485                       | 540                           |
| II         | 2056                               | 1709                          | 1268                                            | 1010                                         | 1178, 1084, 993                                    | 756, 730                                             | 826                   | 485                       | 537                           |
| III        | 2069, 2032                         | 1715                          | 1261                                            | 1001                                         | 1174, 1084, 990                                    | 756, 728                                             | 824                   | 499                       | 533                           |

Основные и самые интенсивные полосы поглощения в спектрах соединений L и I–III приведены в табл. 1.

Состав соединений L и I–III установили на основе элементного анализа и ИК-спектроскопии, строение – на основе РСА на монокристаллах. ИК-спектры снимали на приборе FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$  и АТР в области 4000–650  $\text{см}^{-1}$ .

**РСА.** Экспериментальные данные для L и I–III получены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E, излучение  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), графитовый монохроматор и  $\omega$ -сканирование. Параметры элементарных ячеек уточнены с учетом всех измеренных рефлексов. Кристаллические структуры решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [22]. Позиции атомов водорода определены из разностных Фурье-синтезов и уточнены изотропно в модели “жесткого тела”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для L, I–III приведены в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах – в табл. 3, геометрические параметры водородных связей – в табл. 4.

Позиционные и тепловые параметры для L и I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2166019–2166022 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида с метанолом получен 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат (L), а их взаимодействие с различными солями  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$  и тиоцианатом кобальта(II) привело к образованию трех комплексных гетерометаллических соединений с формулами  $[\text{CaL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (I),  $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (II) и  $[\text{BaCoL}_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS-}\kappa\text{N})_2]$  (III).

Основные и самые интенсивные полосы поглощения в спектрах соединений L и I–III обусловлены валентными колебаниями  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  и  $\delta_{\text{непл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$  (табл. 1). Полоса поглощения, отвечающая колебаниям  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , проявляется при 2057 (I), 2056 (II) и 2069, 2032 (III)  $\text{см}^{-1}$ . Такие значения частот характерны для групп  $\text{NCS}^-$ , координированных к металлу через атомы азота [23]. В спектре соединения III, в отличие от спектров I и II, наблюдаются две полосы поглощения  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  при 2069 и 2032  $\text{см}^{-1}$  примерно одинаковой интенсивности. При этом полоса поглощения более высокой частоты относится к  $\text{NCS}^-$  с мостиковыми функциями [23]. Эти данные полностью согласуются с результатами РСА, которые показывают что все четыре группы  $\text{NCS}^-$  координируются к атому кобальта(II), а две из них дополнительно координируются в виде мостиков и к атому бария. В спектрах соединений L и I–III наблюдаются интенсивные полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1739 (L), 1708 (I), 1709 (II) и 1715 (III)  $\text{см}^{-1}$ . Более заниженные частоты полос поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в спектрах координационных соединений по сравнению с соединением L связано с координацией карбонильных групп к атомам щелочноземельного металла.

Для соединений из класса эфиров или координационных соединений с метильными эфирами важную информацию представляет полоса поглощения при  $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям эфирной группировки  $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , известная еще как “полоса 1250”, а также полоса поглощения в интервале 1060–1000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям  $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  [24, 25]. Из табл. 1 видно, что для изученных соединений наблюдаются полосы при 1243 (L), 1270 (I), 1268 (II) и 1261 (III)  $\text{см}^{-1}$   $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  и при 1034 (L), 1013 (I), 1010 (II) и 1001  $\text{см}^{-1}$  (III)  $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ . Полученная информация относительно полос поглощения, обусловленных колебаниями  $\delta_{\text{пл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$  и особенно  $\delta_{\text{непл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ , важна для определения типа замещения в ароматических кольцах, в данном случае для 1,2,3-замещения (три смежных неза-

**Таблица 2.** Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры L и I–III

| Параметр                                                           | Значение                                                               |                                                                          |                                                                          |                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
|                                                                    | L                                                                      | I                                                                        | II                                                                       | III                                                                      |
| Брутто-формула                                                     | $C_9H_9NO_4$                                                           | $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CaCo$                                           | $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4SrCo$                                           | $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CoBa$                                           |
| <i>M</i>                                                           | 195.17                                                                 | 916.84                                                                   | 964.38                                                                   | 1014.10                                                                  |
| Сингония                                                           | Моноклинная                                                            | Моноклинная                                                              | Моноклинная                                                              | Триклинная                                                               |
| Пр. группа                                                         | <i>C2/c</i>                                                            | <i>C2/c</i>                                                              | <i>C2/c</i>                                                              | <i>P</i> $\bar{1}$                                                       |
| <i>a</i> , Å                                                       | 13.307(6)                                                              | 15.7908(90)                                                              | 16.0759(6)                                                               | 10.6515(5)                                                               |
| <i>b</i> , Å                                                       | 6.7994(10)                                                             | 15.6777(10)                                                              | 15.4392(12)                                                              | 11.0221(5)                                                               |
| <i>c</i> , Å                                                       | 12.616(5)                                                              | 17.157(2)                                                                | 17.1841(8)                                                               | 18.1814(8)                                                               |
| $\alpha$ , град                                                    | 90                                                                     | 90                                                                       | 90                                                                       | 85.125(4)                                                                |
| $\beta$ , град                                                     | 129.57(7)                                                              | 102.172(9)                                                               | 99.516(4)                                                                | 83.249(4)                                                                |
| $\gamma$ , град                                                    | 90                                                                     | 90                                                                       | 90                                                                       | 82.707(4)                                                                |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                                          | 879.9(9)                                                               | 4152.0(6)                                                                | 4206.4(4)                                                                | 2097.27(16)                                                              |
| <i>Z</i>                                                           | 4                                                                      | 4                                                                        | 4                                                                        | 2                                                                        |
| $\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>                                   | 1.473                                                                  | 1.467                                                                    | 1.523                                                                    | 1.606                                                                    |
| $\mu$ , мм <sup>−1</sup>                                           | 0.118                                                                  | 0.802                                                                    | 1.925                                                                    | 1.591                                                                    |
| <i>F</i> (000)                                                     | 408                                                                    | 1876                                                                     | 1948                                                                     | 1010                                                                     |
| Размеры кристалла, мм                                              | 0.12 × 0.11 × 0.05                                                     | 0.34 × 0.20 × 0.07                                                       | 0.40 × 0.20 × 0.20                                                       | 0.44 × 0.42 × 0.10                                                       |
| Область $\theta$ , град                                            | 3.47–25.50                                                             | 2.87–24.99                                                               | 3.19–25.50                                                               | 3.03–25.49                                                               |
| Интервалы индексов отражений                                       | $-14 \leq h \leq 16$ ,<br>$-5 \leq k \leq 8$ ,<br>$-15 \leq l \leq 14$ | $-18 \leq h \leq 18$ ,<br>$-18 \leq k \leq 17$ ,<br>$-11 \leq l \leq 20$ | $-19 \leq h \leq 19$ ,<br>$-12 \leq k \leq 18$ ,<br>$-20 \leq l \leq 20$ | $-11 \leq h \leq 12$ ,<br>$-13 \leq k \leq 13$ ,<br>$-21 \leq l \leq 22$ |
| Число измеренных/независимых рефлексов ( <i>R</i> <sub>int</sub> ) | 1708/818<br>(0.0188)                                                   | 7275/3651<br>(0.0524)                                                    | 7731/3908<br>(0.0385)                                                    | 13971/7780<br>(0.0273)                                                   |
| Заполнение, %                                                      | 100                                                                    | 99.6                                                                     | 99.5                                                                     | 99.7                                                                     |
| Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$                                 | 592                                                                    | 1720                                                                     | 2604                                                                     | 6710                                                                     |
| Число уточняемых параметров                                        | 66                                                                     | 258                                                                      | 256                                                                      | 511                                                                      |
| GOOF                                                               | 1.002                                                                  | 1.000                                                                    | 1.003                                                                    | 1.001                                                                    |
| <i>R</i> фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )                               | $R_1 = 0.0488$ ,<br>$wR_2 = 0.1319$                                    | $R_1 = 0.0656$ ,<br>$wR_2 = 0.1016$                                      | $R_1 = 0.0592$ ,<br>$wR_2 = 0.1216$                                      | $R_1 = 0.0353$ ,<br>$wR_2 = 0.0805$                                      |
| <i>R</i> фактор (по всему массиву)                                 | $R_1 = 0.0683$ ,<br>$wR_2 = 0.1505$                                    | $R_1 = 0.1501$ ,<br>$wR_2 = 0.1259$                                      | $R_1 = 0.1013$ ,<br>$wR_2 = 0.1373$                                      | $R_1 = 0.0443$ ,<br>$wR_2 = 0.0847$                                      |
| $\Delta\rho_{\max}/\rho_{\min}$ , <i>e</i> Å <sup>−3</sup>         | 0.196/−0.250                                                           | 0.376/−0.327                                                             | 0.551/−0.415                                                             | 0.527/−0.663                                                             |

мешенных атомов водорода). Полосы поглощения при 1164, 1081, 996 (L), 1180, 1082, 993 (I), 1178, 1084, 993 (II) и 1174, 1084, 990 (III) см<sup>−1</sup> обусловлены колебаниями  $\delta_{\text{пл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$  [26]. Полосы поглощения, характерные колебаниям  $\delta_{\text{непл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ , являются очень интенсивными и наблюдаются в интервале 810–750 см<sup>−1</sup>: 756 и 722 (L), 756 и 731 (I), 756 и 730 (II), 756 и 728 (III) см<sup>−1</sup> [26]. Способ координации группы NCS<sup>−</sup> (через атом азота или

серы) сказывается на положении полос поглощения, характерных для колебаний  $\nu(\text{CS})$  и  $\delta(\text{NCS})$ . В спектрах координационных соединений I–III наблюдаются полосы поглощения при 826/485 (I), 826/485 (II) и 824/499 (III) см<sup>−1</sup>, соответствующие колебаниям  $\nu(\text{CS})/\delta(\text{NCS})$ , что согласуется с координацией анионов NCS<sup>−</sup> к атомам металлов через атом азота. Колебания, соответствующие связям M–N и M–O, обычно проявляются ниже

**Таблица 3.** Некоторые межатомные расстояния и валентные углы в структурах I–III\*

| Связь       | $d, \text{\AA}$ | Угол                        | $\omega, \text{град}$ |
|-------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|
| I           |                 |                             |                       |
| Ca(1)–N(1)  | 2.542(3)        | N(1)Ca(1)N(2)               | 112.01(8)             |
| Ca(1)–N(2)  | 2.544(6)        | N(1)Ca(1)N(1) <sup>#1</sup> | 136.0(2)              |
| Ca(1)–O(1)  | 2.513(3)        | N(1)Ca(1)O(1)               | 60.52(11)             |
| Ca(1)–O(3)  | 2.549(3)        | N(1)Ca(1)O(3)               | 63.11(11)             |
| Ca(2)–O(5)  | 2.522(4)        | O(1)Ca(1)O(3)               | 126.10(10)            |
| Co(1)–N(3)  | 1.952(5)        | N(2)Ca(1)O(5)               | 63.21(8)              |
| Co(1)–N(4)  | 1.934(5)        | O(5)Ca(1)O(5) <sup>#1</sup> | 126.4(2)              |
|             |                 | N(3)Co(1)N(4)               | 106.2(2)              |
|             |                 | N(3)Co(1)N(3) <sup>#2</sup> | 116.3(3)              |
|             |                 | N(3)Co(1)N(4) <sup>#2</sup> | 110.6(2)              |
|             |                 | N(4)Co(1)N(4) <sup>#2</sup> | 106.7(3)              |
| II          |                 |                             |                       |
| Sr(1)–N(1)  | 2.710(3)        | N(1)Sr(1)N(2)               | 108.15(8)             |
| Sr(1)–N(2)  | 2.717(7)        | N(1)Sr(1)N(1) <sup>#1</sup> | 143.7(2)              |
| Sr(1)–O(1)  | 2.623(3)        | N(1)Sr(1)O(1)               | 60.25(9)              |
| Sr(1)–O(3)  | 2.659(3)        | N(1)Sr(1)O(3)               | 59.71(10)             |
| Sr(1)–O(5)  | 2.643(4)        | O(1)Sr(1)O(3)               | 119.75(9)             |
| Co(1)–N(3)  | 1.937(5)        | N(2)Sr(1)O(5)               | 60.09(10)             |
| Co(1)–N(4)  | 1.944(5)        | O(5)Sr(1)O(5) <sup>#1</sup> | 120.2(2)              |
|             |                 | N(3)Co(1)N(4)               | 105.9(2)              |
|             |                 | N(3)Co(1)N(3) <sup>#2</sup> | 116.1(3)              |
|             |                 | N(3)Co(1)N(4) <sup>#2</sup> | 110.8(2)              |
|             |                 | N(4)Co(1)N(4) <sup>#2</sup> | 107.2(3)              |
| III         |                 |                             |                       |
| Ba(1)–N(1)  | 2.979(2)        | N(1)Ba(1)N(2)               | 99.77(7)              |
| Ba(1)–N(2)  | 2.984(3)        | N(1)Ba(1)N(3)               | 168.71(7)             |
| Ba(1)–N(3)  | 2.946(2)        | N(1)Ba(1)N(4)               | 106.99(7)             |
| Ba(1)–N(4)  | 3.325(3)        | N(1)Ba(1)N(5)               | 64.54(7)              |
| Ba(1)–N(5)  | 3.220(3)        | N(2)Ba(1)N(3)               | 90.45(7)              |
| Ba(1)–O(1)  | 2.786(2)        | N(2)Ba(1)N(4)               | 148.56(7)             |
| Ba(1)–O(3)  | 2.835(2)        | N(2)Ba(1)N(5)               | 151.02(7)             |
| Ba(1)–O(5)  | 2.810(2)        | N(3)Ba(1)N(4)               | 61.86(7)              |
| Ba(1)–O(7)  | 2.877(3)        | N(3)Ba(1)N(5)               | 108.09(7)             |
| Ba(1)–O(9)  | 2.833(2)        | N(4)Ba(1)N(5)               | 59.18(7)              |
| Ba(1)–O(11) | 2.833(2)        | N(1)Ba(1)O(1)               | 55.52(7)              |
| Co(1)–N(4)  | 1.956(3)        | N(1)Ba(1)O(3)               | 55.21(7)              |
| Co(1)–N(5)  | 1.976(3)        | O(1)Ba(1)O(3)               | 110.67(7)             |
| Co(1)–N(6)  | 1.957(4)        | N(2)Ba(1)O(5)               | 56.07(8)              |
| Co(1)–N(7)  | 1.964(3)        | N(2)Ba(1)O(7)               | 54.69(7)              |
|             |                 | O(5)Ba(1)O(7)               | 110.54(8)             |
|             |                 | N(3)Ba(1)O(9)               | 55.71(6)              |
|             |                 | N(3)Ba(1)O(11)              | 56.24(6)              |
|             |                 | O(9)Ba(1)O(11)              | 111.80(6)             |

Таблица 3. Окончание

| Связь | $d, \text{\AA}$ | Угол          | $\omega, \text{град}$ |
|-------|-----------------|---------------|-----------------------|
|       |                 | N(4)Co(1)N(5) | 110.6(1)              |
|       |                 | N(4)Co(1)N(6) | 104.9(1)              |
|       |                 | N(4)Co(1)N(7) | 115.5(1)              |
|       |                 | N(5)Co(1)N(6) | 111.2(1)              |
|       |                 | N(5)Co(1)N(7) | 107.0(1)              |
|       |                 | N(6)Co(1)N(7) | 107.7(2)              |

\* Коды симметрии:  $\#^1 -x + 2, y, -z + 1/2$ ;  $\#^2 -x + 1, y, -z - 1/2$  (I);  $\#^1 -x, y, -z + 1/2$ ;  $\#^2 -x + 1, y, -z + 3/2$  (II).

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в I–III

| D—H⋯A                    | Расстояние, Å |      |          | Угол DHA,<br>град | Симметрическое<br>преобразование для A |
|--------------------------|---------------|------|----------|-------------------|----------------------------------------|
|                          | D—H           | H⋯A  | D⋯A      |                   |                                        |
| I                        |               |      |          |                   |                                        |
| C(3)—H⋯S(2)              | 0.93          | 2.92 | 3.539(5) | 125               | <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>         |
| C(4)—H⋯S(2)              | 0.93          | 2.90 | 3.534(6) | 127               | <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>         |
| II                       |               |      |          |                   |                                        |
| C(3)—H⋯S(2)              | 0.93          | 2.92 | 3.545(5) | 125               | <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>         |
| C(4)—H⋯S(2)              | 0.93          | 2.93 | 3.549(5) | 125               | <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>         |
| III                      |               |      |          |                   |                                        |
| C(22)—H⋯S(4)             | 0.93          | 2.88 | 3.568(4) | 132               | $-x + 1, -y, -z + 1$                   |
| C(27)—H( <i>B</i> )⋯O(3) | 0.96          | 2.47 | 3.303(5) | 145               | $-x + 1, -y + 1, -z + 1$               |

400  $\text{см}^{-1}$ . Можно предположить, что к  $\nu(\text{M}–\text{N})$  можно отнести полосы поглощения при 540 (I), 537 (II) и 533 (III)  $\text{см}^{-1}$  [27].

Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что кипячение 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в метаноле приводит к образованию 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилата с симметрией  $C_2$ , полученного ранее более сложным способом, используя в качестве исходного соединения 2,6-пиридинди-

карбоксильную кислоту, которая взаимодействует с тионил хлоридом, а впоследствии с соответствующим спиртом [21] (рис. 1). Соединение L кристаллизуется в моноклинной  $C2/c$  группе (табл. 2) и параметры его элементарной ячейки согласуются с опубликованными ранее данными.

Изоструктурные соединения I и II кристаллизуются в моноклинной пространственной группе  $C2/c$ , III – в триклинной пространственной группе

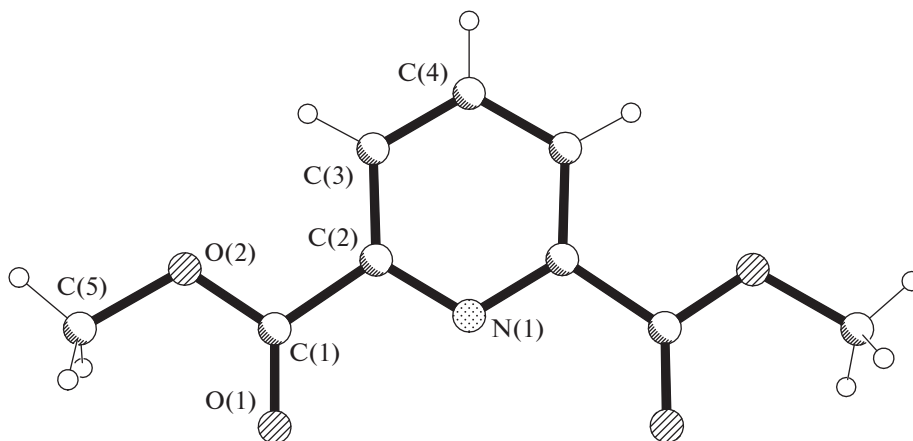


Рис. 1. Строение соединения L с нотацией кристаллографически независимых атомов.

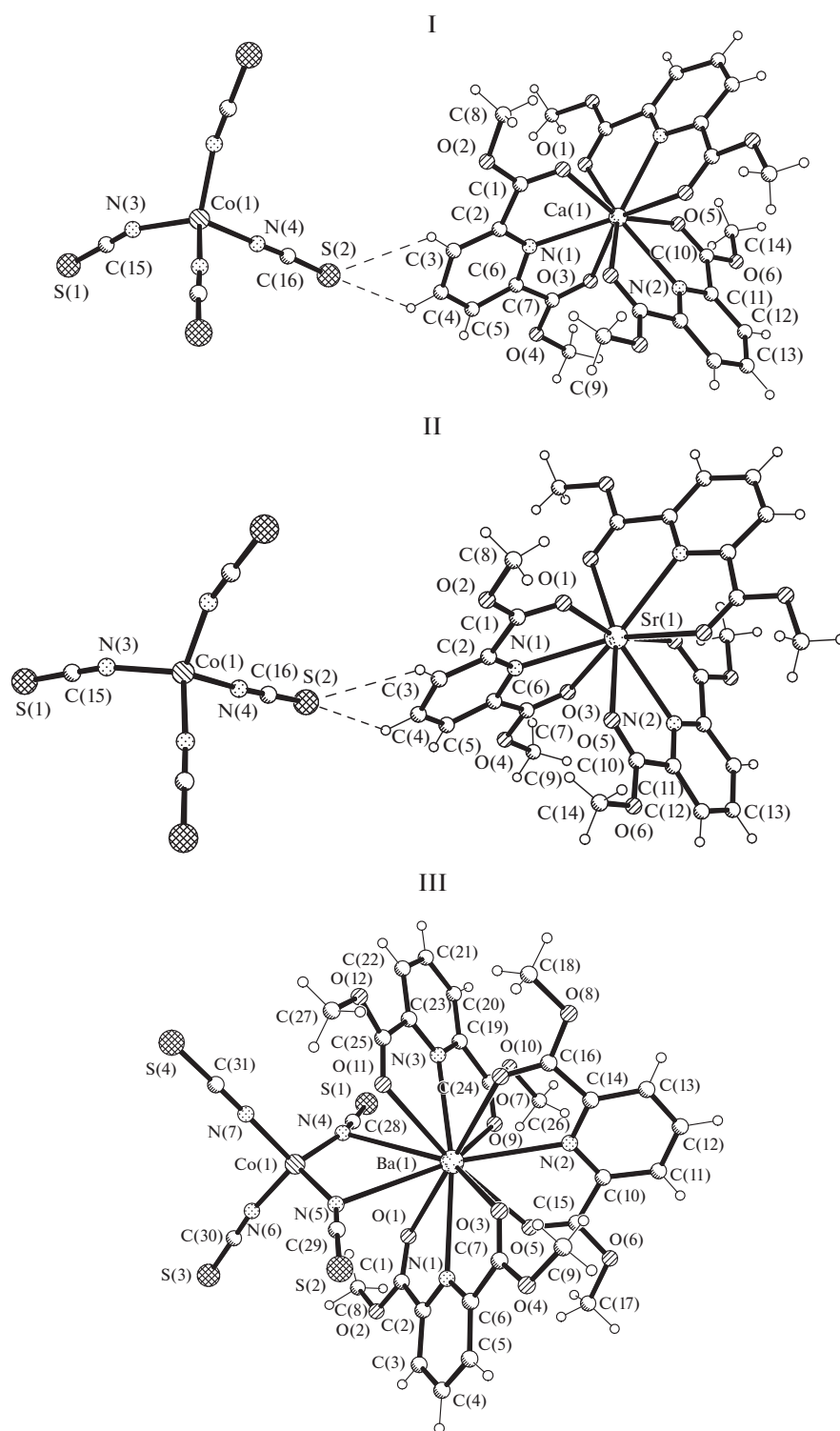


Рис. 2. Структура соединений I–III с нотацией кристаллографически независимых атомов.

$P\bar{1}$  (табл. 2). Установлено, что соединения, содержащие Ca(II) и Sr(II) ионные и образованы комплексными катионами  $[\text{CaL}_3]^{2+}$  и  $[\text{SrL}_3]^{2+}$  соответственно и комплексными анионами  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ , а соединение с Ba(II) – молекулярное комплекс-

ное соединение, в котором фрагменты  $[\text{BaL}_3]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  объединены между собой двумя атомами азота двух мостиковых лигандов  $(\text{NCS})^-$  (рис. 2). Координационное окружение Co(II) во всех трех соединениях представляет собой тетра-

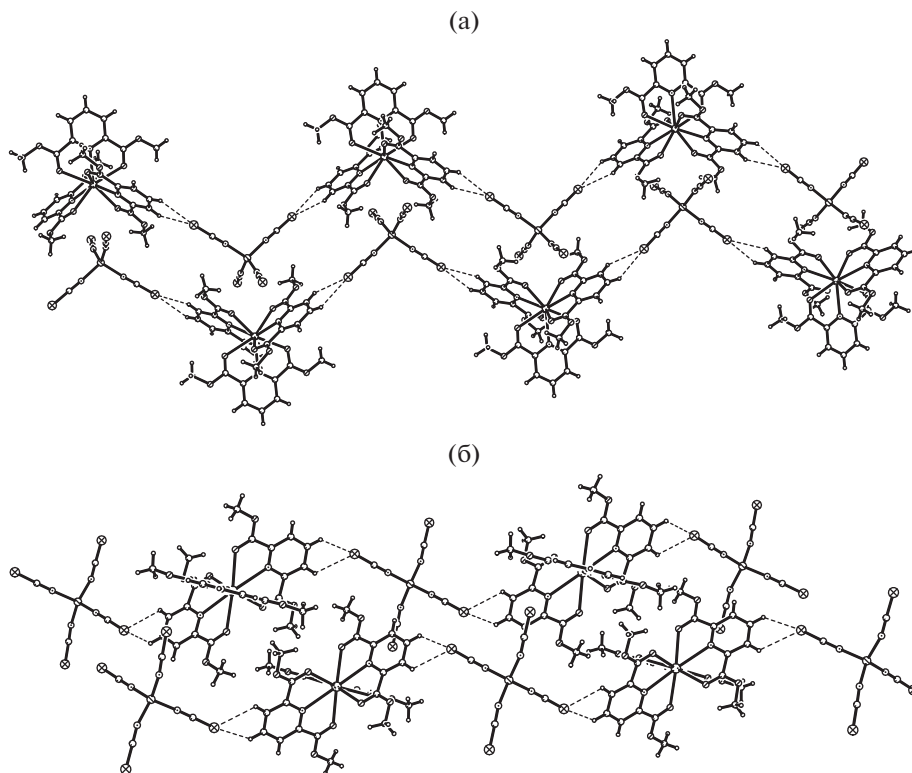


Рис. 3. Образование цепочек в кристаллических структурах I (а) и II (б).

эдр, образованный набором донорных атомов  $N_4$ , которые принадлежат четырем анионам  $(NCS)^-$ , а полиэдры щелочноземельных металлов отличаются. Так, координационные номера первых двух равны 9, а последнего — 11. В I и II оба комплексных компонента расположены в частной позиции на двойной оси, а в III — молекулярный комплекс находится в общем положении. Межатомные расстояния  $Co-N$  в полиэдрах  $Co(II)$  находятся в интервале 1.934(5)–1.976(3) Å (табл. 3) и согласуются с данными для соединений с лигандами, производными диацетилпиридина с подобным анионом [28]. При этом в комплексных катионах I и II или в молекулярном комплексном соединении III к ионам  $Ca(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$  координируются, соответственно, по три органических нейтральных тридентатных лиганда L, каждый образуя по два сочлененных пятичленных металлоцикла. Межатомные расстояния в координационных полиэдрах ионов щелочноземельных металлов в I–III равны:  $Ca-N$  2.542(2), 2.544(6),  $Ca-O$  2.513(3)–2.549(3) (I);  $Sr-N$  2.710(3), 2.717(7),  $Sr-O$  2.23(3)–2.659(3) (II);  $Ba-N$  2.946(2)–2.984(3),  $Ba-O$  2.786(2)–2.877(3),  $Ba-N(NCS)$  3.220(3), 3.325(3) Å (III) (табл. 3). Эти данные согласуются с полученными ранее расстояниями в соединениях этих металлов с различными подобными органическими лигандами [29–34]. Анализ торсионных углов в L, а также в I–III показывает, что

конформация координированных лигандов L не отличается практически от найденной в структуре органической молекулы L.

В кристаллах комплексные катионы и анионы в I и II и молекулярные нейтральные комплексы в III объединены в основном слабыми ВС  $C-H\cdots S$ , образованными донорными группами СН лигандов L с атомами серы  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ . При этом в I–III можно выделить цепочки из чередующихся комплексных катионов и анионов, образованные ВС  $C-H\cdots S$  (табл. 4, рис. 3а, 3б), параметры которых согласуются с литературными данными [35–37]. В III, так же как и в I и II, можно выделить цепочки их молекулярных комплексов, но образованные уже ВС  $C-H\cdots O$ , которые впоследствии объединены между собой ВС  $C-H\cdots S$  (табл. 4, рис. 4).

Таким образом, в результате взаимодействия различных солей  $Ca(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$  с тиоцианатом кобальта(II) и 2,6-пиридиндикабонилдихлоридом в метаноле были получены три комплексных гетерометаллических соединения  $[CaL_3]-[Co(NCS)_4]$  (I),  $[SrL_3][Co(NCS)_4]$  (II) и  $[BaCoL_3(\mu-NCS)_2(NCS-\kappa N)_2]$  (III) ( $L = 2,6$ -пиридиндиметилдикарбоксилат). Несмотря на то что в I–III к щелочноземельным атомам металла координированы одинаково по три тридентатных лиганда L, соединения I, II ионные и образованы комплексными катионами  $[CaL_3]^{2+}$  или  $[SrL_3]^{2+}$  соответ-

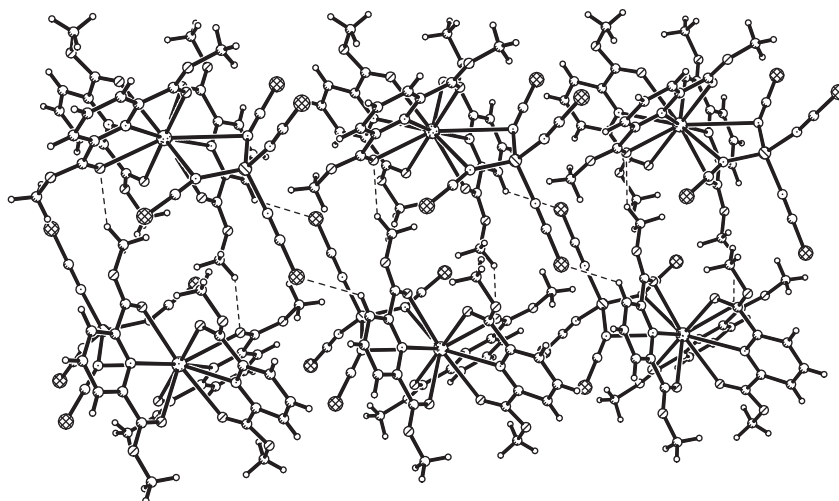


Рис. 4. Ассоциация молекулярных комплексов в слое в III посредством ВС C—H...O и C—H...S.

ственно и комплексными анионами  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ , а III — молекулярное комплексное соединение, в котором компоненты  $[\text{BaL}_3]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  объединены между собой двумя мостиковыми лигандами  $\text{NCS}^-$  фрагмента  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### 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

- Larson S.B., Dalley N.K. // *Acta Crystallogr. B*. 1980. V. 36. P. 1201.
- Newkome G.R., Fronczek A.L., Slebodnick C. et al. // *Acta Crystallogr. B*. 1981. V. 37. P. 2114.
- Huang F., Rheingold F.R., Kohli D.K. // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. P. 10242.
- Kumar S., Hundal G., Kaur N. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1997. V. 38. P. 131.
- Kumar S., Hundal M.S., Hundal G. et al. // *Tetrahedron*. 1997. V. 53. P. 10841.
- Brown A., Mennie K.M., Mason O. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 13376.
- Boudalis A.K., Raptopoulou C.P., Psycharis V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 3796.
- Kaboub L., Fabre J.-M., Vendier L., Legros J.-P. // *Acta Crystallogr. C*. 2010. V. 66. P. o049.
- Renaud F., Piguet C., Bernardinelli G. et al. // *Chem. — Eur. J.* 1997. V. 3. P. 1660.
- Banfi S., Carlucci L., Caruso E. et al. // *Dalton Trans.* 2002. P. 2714.
- Georgopoulou A.N., Adam R., Raptopoulou C.P. et al. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 5020.
- Georgopoulou A.N., Raptopoulou C.P., Psycharis V. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 3167.
- Hakimi M., Moeini K., Mardani Z. et al. // *J. Coord. Chem.* 2013. V. 66. P. 1129.
- Hakimi M., Mardani Z., Moeini K., Mohr F. // *Polyhedron*. 2015. V. 102. P. 569.
- Pointillart F., Bourdolle A., Cauchy T. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 978.
- Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др. // *Журн. структур. химии*. 2019. Т. 60. № 6. С. 893 (Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // *J. Struc. Chem.* 2019. V. 60. № 6. P. 855).  
<https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
- Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 1093.
- Allen F.H. // *Acta Crystallogr. B*. 2002. V. 58. P. 380.
- Ranganathan D., Haridas V., Gilardi R., Karle I.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 10793.
- Grossel M.C., Golden Ch.A., Gomm J.R. et al. // *Cryst. EngComm*. 2001. V. 42. P. 1.
- Huang J.-Yi., Xu W. // *Acta Crystallogr. E*. 2006. V. 62. P. o2653.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2008. 64. № 1. P. 112.
- Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Пентина Ю.А. М.: ИЛ, 1963. 592 с.
- Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1965. 216 с.

27. *Adams D.M.* Metal-Ligand and Related Vibrations: A Critical Survey of the Infrared and Raman Spectra of Metallic and Organometallic Compounds. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London, 1967. 379 p.
28. Булхак И., Данилеску О., Рижс А. и др. // Коорд. химия. 2017. V. 43. №1. P. 23. (*Bulhac I., Danilescu O., Rija A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 1. P. 21. )  
<https://doi.org/10.1134/S1070328417010018>
29. *Ghadermazi M., Derikvand Z., Mahmoudiazar Z. et al.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. P. 3982.
30. *Aghabozorg H., Daneshvar S., Nemati A.* // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m1063.
31. *Le C.D., Pham Ch.Th., Nguyen H.H.* // Polyhedron. 2019. V. 173. P. 114143.
32. *Soleimannejad J., Aghabozorg H., Hooshmand S., Adams H.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m3089.
33. *Zhong W.W., Di You-Ying, Dou J.M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 2527.
34. *Saalfrank R.W., Seitz V., Heinemann F.W. et al.* // Dalton Trans. 2001. P. 599.
35. *Han S., Dai Shu-L., Chen W.-Q. et al.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 15. P. 2751.
36. *Semenaka V.V., Nesterova O.V., Kokozyay V.N. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m1021.
37. *Laachir A., Rhoufal F., Guesmi S. et al.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1208. P. 127892.