

УДК 548.737:546.47

О. ГРУПКЕ, Г. ДЖОВАНОВСКИЙ, Б. КАЙТНЕР, П. НАУМОВ

**МОНОАКВАБИС(2,2'-БИПИРИДИН)САХАРИНАТОЦИНК(II)  
САХАРИНАТ. I. СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ  
МОНОКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ, ФУРЬЕ ИК  
СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ  
КАЛОРИМЕТРИИ**

Методами рентгеновской дифракции, Фурье ИК спектроскопии и ДСК изучены структурные характеристики моноаквабис(2,2'-бипиридин)сахаринатоцинк(II) сахарината (I). На основании рентгеноструктурного определения получена формула  $[Zn(H_2O)(bpy)_2(sac)](sac)$ , где bpy = 2,2'-бипиридин, а sac означает сахаринато-ион/лиганд. Структура построена из катионов  $[Zn(H_2O)(bpy)_2(sac)]^+$  и анионов  $[sac]^-$ . В структуре существует два кристаллографически независимых сахаринатных аниона, а также молекулы 2,2'-бипиридина. Упаковка кристаллической структуры определяется образованием сетки водородных связей как внутри, так и между ионами сахаринато-лигандов и молекулами воды, а также за счет контактов C—H...O. Изучены ИКС в характеристических областях валентных колебаний H<sub>2</sub>O, CO и SO<sub>2</sub>. Геометрия молекул воды обсуждена с учетом спектроскопических и структурных данных. Появление валентных колебаний CO и SO<sub>2</sub> в спектре соединения коррелирует с числом нежвивалентных карбонильных и сульфонильных групп в структуре. Термический ДСК анализ использован для определения скорости разложения и стабильности комплекса.

**ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к интенсивному исследованию сахараина обусловлен, с одной стороны, повседневым использованием его в качестве пищевой добавки, а с другой — выраженной способностью образовывать комплексы с катионами различных металлов. Также исследуют его свойства по отношению к биологически важным катионам в связи с возможным вредным действием на здоровье человека.

В течение длительного времени интерес многих авторов вызывали также связывающие свойства сахараина в комплексах металлов с различными моно- (пиридин, имидазол) и полициклическими N-донорными лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин). Найдена необычная изменчивость в координации молекулы сахараина, обусловленная ее структурными характеристиками.

Структурные и спектроскопические характеристики 2,2'-бипиридиновых сахаринатных комплексов с различными металлами (включая переходные металлы) являются объектом нашего продолжительного интереса как часть широких исследований различных сахаринатов металлов. Этот тип комплексов изучали также другие авторы. До настоящего времени сообщалось о кристаллических структурах комплексов с Mn(II) [1], Cu(II) [2, 3], Pb(II) [4], Hg(II) [5] и Co(II) [6], а также о результатах спектроскопического изучения комплексов с Pb(II) [7], Hg(II) [8], Co(II), Ni(II) и Zn(II) [9]. Результаты данной работы по структурному исследованию  $[Zn(H_2O)(bpy)_2(sac)](sac)$  являются дополнительным вкладом в эту область.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Соединение I было получено реакцией ацетата цинка(II) со стехиометрическим количеством водного раствора сахарина и 2,2'-бипиридина при перемешивании. Прозрачные, хорошо оформленные призматические кристаллы получены из маточного раствора при комнатной температуре. Перекристаллизацию проводили из водного раствора; кристаллы стабильны на воздухе.

**Инфракрасные спектры** записаны на Фурье-интерферометре типа Perkin-Elmer System 2000 с использованием таблетки KBr (разрешение от 1 до 4 см<sup>-1</sup>). Для измерений при температуре жидкого азота использовали ячейку P/N 21525 (Graseby Specac), снабженную окнами из KBr.

**Термический анализ** соединения был проведен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в токе аргона с использованием печи модели Mettler DSC20, связанной с контроллером Mettler TA 4000. Область исследования температуры 30—600 °С.

**Рентгеновские дифракционные данные\*** (I). Рентгенографический эксперимент для соединения с эмпирической формулой C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Zn и химической формулой [Zn(H<sub>2</sub>O)(bpy)<sub>2</sub>(sac)](sac) проведен на дифрактометре Philips PW 1100 (STOE, Германия) с использованием монохроматизированного (графитовый монохроматор) MoK<sub>α</sub>-излучения, λ = 0,7107 Å; прозрачный кристалл представлял собой призму с размерами 0,8×0,2×0,2 мм.

Матрица ориентации и параметры ячейки определены с использованием положений 48 сильных рефлексов общего типа в области 22° ≤ 2θ ≤ 31° [9]. Кристаллы моноклинные, пространственная группа P2<sub>1</sub>/n, параметры элементарной ячейки: a = 7,7448(13), b = 31,524(6), c = 13,2793(20) Å, β = 93,504(13)°, V = 3236(1) Å<sup>3</sup>, Z = 4. Мониторинг четырех сильных общих стандартных рефлексов через каждые 60 мин показал, что кристалл не разлагается. Интенсивность 7337 рефлексов (7048 из которых независимые, R<sub>int</sub> = 0,050) в интервале углов 4° ≤ 2θ ≤ 54° была измерена методом ω/2θ-сканирования. 4769 рефлексов считались наблюдаемыми (I<sub>net</sub> ≥ 2σI<sub>net</sub>) и были исправлены на факторы Лоренца, поляризации и поглощения [10, 11] и затем использованы в уточнении. Поправку на поглощение применяли с использованием ψ-сканирования, минимальные и максимальные коэффициенты пропускания были равны 0,5646 и 0,7424 соответственно. Область индексов Миллера: -9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9 и -9 ≤ l ≤ 9.

Структура решена методом тяжелого атома и уточнена по F полноматричным МНК с анизотропными тепловыми параметрами, примененными для неводородных атомов. Атомы водорода, принадлежащие сахаринато- и 2,2'-бипиридиновым лигандам, рассчитаны с использованием модели жесткого тела с изотропными тепловыми параметрами, определяемыми как U<sub>изо</sub>(H) = 1,2×U<sub>экви</sub>(C). Положение атомов водорода координированных молекул воды найдено из карты ΔF, рассчитанной в конце уточнения. Атомы водорода были включены в расчеты структурного фактора, но не уточнены. Факторы атомного рассеяния для нейтральных атомов взяты из Международных таблиц для рентгеновской кристаллографии [12]. Финальный R-фактор был 0,041, тогда как R<sub>w</sub> = 0,060. Число уточняемых параметров 452. Конечная разностная карта Фурье была без особенностей (максимум и минимум электронной плотности: -0,53 и 0,35 е/Å<sup>3</sup> соответственно). Все расчеты были

\* Полные кристаллографические данные для этой статьи представлены в Кембриджский центр кристаллографических данных (депозитный номер CCDC 147826). Эти данные могут быть получены свободно при обращении в Кембриджский центр кристаллографических данных (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

проведены на персональном компьютере. Решение структуры и ее уточнение, а также таблицы для публикации были проведены с помощью набора компьютерных программ NRCVAX [ 13 ]. Для молекулярной графики использовали ORTER-III [ 14 ].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Описание структуры.** Вид структуры вместе со схемой обозначения атомов и схема водородных связей типа  $Ow \cdots O$  и  $Ow \cdots N$  представлены на рис. 1. Важнейшие межатомные расстояния и углы приведены в табл. 1, а в табл. 2 показаны

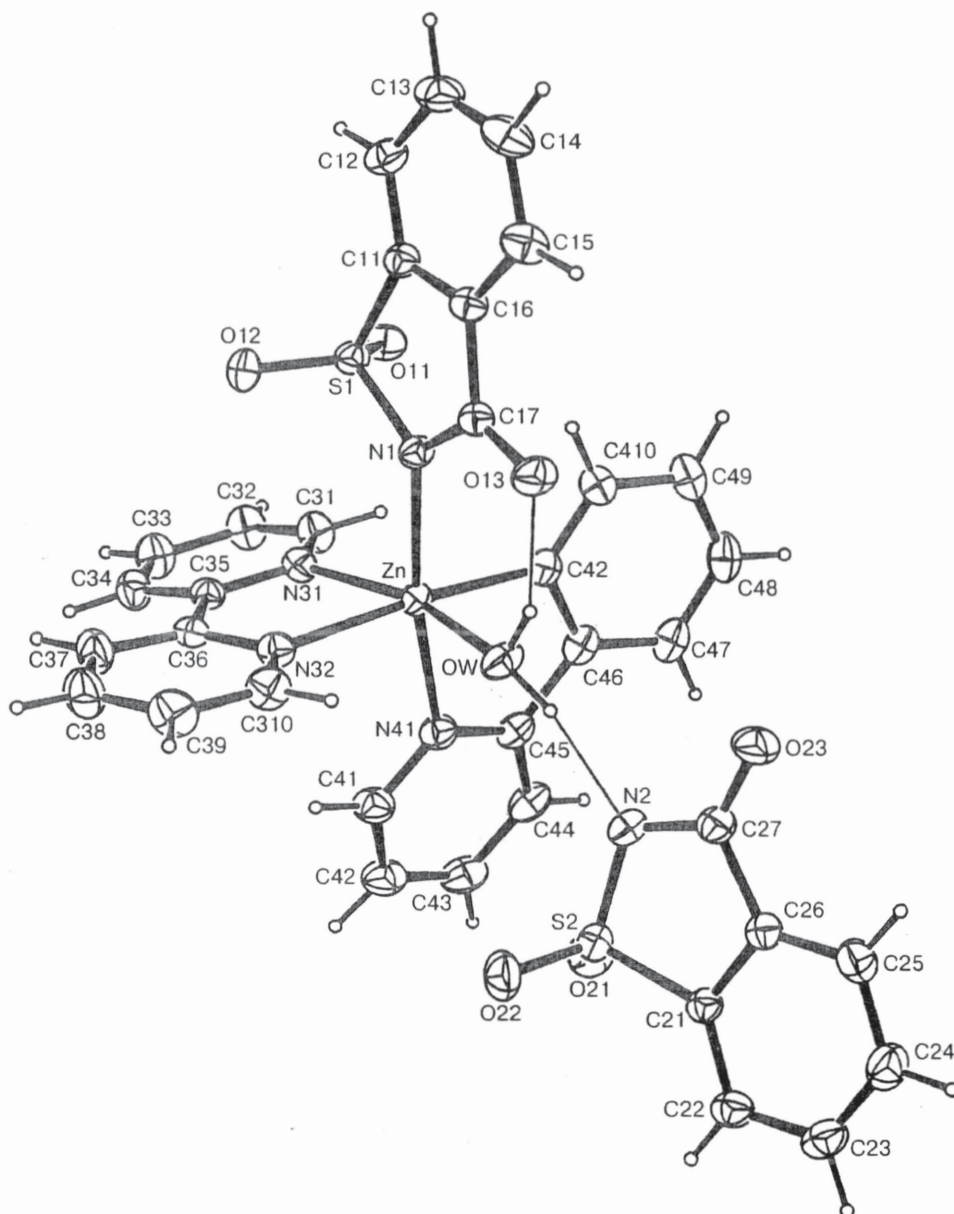


Рис. 1. Вид структуры  $[Zn(H_2O)(bpy)_2](sac)(sac)$  вместе со схемой обозначения атомов и схемой водородных связей типа  $Ow \cdots O$  и  $Ow \cdots N$  (тонкая линия)

Т а б л и ц а 1

Важнейшие межзатомные расстояния  $d$  (Å) и углы  $\omega$  (град)  
для  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$

Расстояние	$d$	Расстояние	$d$
Zn—Ow	2,064(3)	Zn—N32	2,174(3)
Zn—N1	2,159(3)	Zn—N41	2,175(3)
Zn—N31	2,169(3)	Zn—N42	2,186(3)
Si—O11	1,441(3)	S2—O21	1,438(3)
Si—O12	1,444(3)	S2—O22	1,453(3)
Si—N1	1,643(3)	S2—N2	1,614(3)
Si—C11	1,772(4)	S2—C21	1,772(4)
O13—C17	1,236(5)	O23—C27	1,232(5)
N1—C17	1,363(5)	N2—C27	1,360(6)
C11—C12	1,375(5)	C21—C22	1,383(5)
C11—C16	1,380(5)	C21—C26	1,382(5)
C12—C13	1,377(6)	C22—C23	1,380(7)
C13—C14	1,384(8)	C23—C24	1,378(7)
C14—C15	1,382(7)	C24—C25	1,390(7)
C15—C16	1,381(5)	C25—C26	1,384(6)
C16—C17	1,495(5)	C26—C27	1,511(6)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Ow—Zn—N1	91,18(11)	N1—Zn—N42	94,04(12)
Ow—Zn—N31	165,04(12)	N31—Zn—N32	76,08(12)
Ow—Zn—N32	90,15(12)	N31—Zn—N41	86,28(12)
Ow—Zn—N41	89,54(12)	N31—Zn—N42	100,27(12)
Ow—Zn—N42	92,57(12)	N32—Zn—N41	96,38(12)
N1—Zn—N31	95,49(11)	N32—Zn—N42	171,59(12)
N1—Zn—N32	93,86(12)	N41—Zn—N42	75,69(12)
N1—Zn—N41	169,72(12)		
O11—Si—O12	116,41(18)	O21—S2—O22	114,95(20)
O11—Si—N1	110,79(16)	O21—S2—N2	112,18(20)
O11—Si—C11	110,31(17)	O21—S2—C21	111,44(18)
O12—Si—N1	110,88(17)	O22—S2—N2	110,59(19)
O12—Si—C11	110,57(17)	O22—S2—C21	109,42(19)
N1—Si—C11	96,03(16)	N2—S2—C21	96,79(18)
Si—N1—C17	111,66(24)	S2—N2—C27	111,9(3)
Si—C11—C12	129,8(3)	S2—C21—C22	130,5(3)
Si—C11—C16	107,5(3)	S2—C21—C26	107,3(3)
C12—C11—C16	122,6(4)	C22—C21—C26	122,2(4)
C11—C12—C13	117,1(4)	C21—C22—C23	117,5(4)
C12—C13—C14	120,9(4)	C22—C23—C24	121,2(4)
C13—C14—C15	121,4(4)	C23—C24—C25	120,9(4)
C14—C15—C16	117,8(4)	C24—C25—C26	118,4(4)
C11—C16—C15	120,0(4)	C21—C26—C25	119,8(4)
C11—C16—C17	112,1(3)	C21—C26—C27	111,0(3)
C15—C16—C17	127,8(4)	C25—C26—C27	129,2(4)
O13—C17—N1	125,6(3)	O23—C27—N2	124,5(4)
O13—C17—C16	121,6(3)	O23—C27—C26	122,7(4)
N1—C17—C16	112,8(3)	N2—C27—C26	112,8(3)

Т а б л и ц а 2

Внутри- и межионные водородные связи типа  $Ow-H\cdots O$  и  $Ow-H\cdots N$  и контакты  $C-H\cdots O$  менее  $3,5 \text{ \AA}$

$D-H\cdots A$	$d(D\cdots A), \text{ \AA}$	$d(H\cdots A), \text{ \AA}$	$\angle D-H\cdots A, \text{ град}$
$Ow-H\cdots O13$	2,664(4)	1,864	153,31
$Ow-H\cdots N2$	2,727(4)	1,832	167,24
$C12-H12\cdots O22^1$	3,399(6)	2,566	145,53
$C13-H13\cdots O21^2$	3,422(6)	2,670	136,49
$C22-H22\cdots O11^3$	3,403(5)	2,568	146,85
$C24-H24\cdots O21^4$	3,324(4)	2,924	106,72
$C44-H44\cdots O23^5$	3,450(6)	2,505	173,23
$C34-H34\cdots O22^6$	3,131(5)	2,500	123,95
$C33-H33\cdots O22^6$	3,177(5)	2,600	119,43
$C48-H48\cdots O13^7$	3,394(5)	2,506	155,64

Операция симметрии: 1)  $x, y, z + 1$ ; 2)  $x + 1, y, z + 1$ ; 3)  $x, y, z - 1$ ; 4)  $-x + 1, -y + 1, -z$ ; 5)  $x - 1, y, z$ ; 6)  $x - 0,5, -y + 0,5, z + 0,5$ ; 7)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .

значения для расстояний и углов, относящихся к внутри- и межионным\* водородным связям типа  $Ow-H\cdots O$  и  $Ow-H\cdots N$ , а также  $C-H\cdots O$  контактов.

Структура построена из катионов  $[Zn(H_2O)(bpy)_2(sac)]^+$  и анионов  $[sac]^-$  (см. рис. 1). Центральный атом металла октаэдрически координирован четырьмя атомами азота, принадлежащими двум кристаллографически независимым молекулам 2,2'-бипиридина, одним атомом азота от координированного сахаринатного лиганда и атомом кислорода, принадлежащим молекуле воды; при этом образуется сильно искаженный октаэдр (углы связи вокруг атома Zn:  $Ow-Zn-N31 = 165,04^\circ$ ,  $N32-Zn-N42 = 171,59^\circ$  и  $N41-Zn-N1 = 169,72^\circ$ ). Интересно отметить, что стерические ограничения, вызванные бипиридиновыми хелатными кольцами, подобны найденным в изоморфных  $[Mn(bpy)_2(sac)](sac)\cdot(H_2O)$  [1] и  $[Co(bpy)_2(sac)](sac)\cdot(H_2O)$  [6]. Координированный сахаринатный лиганд связан водородной связью (через кислород своей карбонильной группы) с молекулой воды. Второй сахаринатный анион не входит в координационную сферу металла, но он также включен в водородные связи с молекулой воды через атом азота. Хотя оба атома водорода молекулы воды участвуют в образовании водородных связей, расстояние  $Zn-Ow$  ( $2,064 \text{ \AA}$ ) короче, чем соответствующее значение в  $[Zn(sac)_2(H_2O)_4]\cdot 2H_2O$  ( $2,159(4) \text{ \AA}$ ) [15]. Расстояние  $Zn-N(sac)$  ( $2,159 \text{ \AA}$ ) в исследуемом соединении также короче по сравнению с соответствующим значением  $Zn-N(sac)$  в  $[Zn(sac)_2(H_2O)_4]\cdot 2H_2O$  ( $2,200(4) \text{ \AA}$ ) [15], что может указывать на более сильное взаимодействие металл-лиганд в исследуемом соединении. Нет никаких необычных длин связей или углов внутри молекул 2,2'-бипиридина или сахаринатных анионов. Эти значения находятся в пределах средних значений для соединений подобного типа [1-4, 16]. Две ионные структурные единицы взаимно

\* Поскольку структура построена из дискретных ионных пар, а не из молекул, контакты  $C-H\cdots O$  являются в большей степени межионными, чем межмолекулярными.

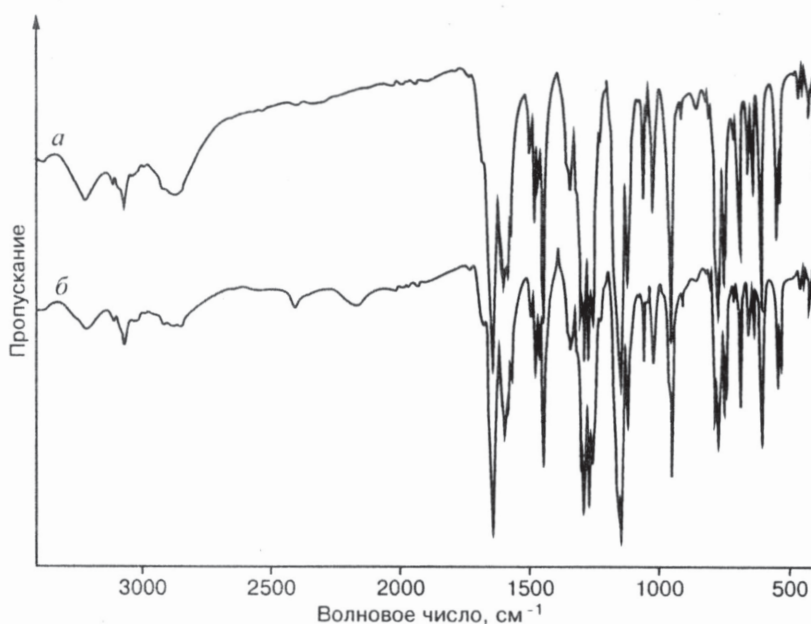


Рис. 2. LNT FT инфракрасные спектры протонированного (а) и слегка дейтерированного (б)  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$  в области  $4000\text{—}350\text{ см}^{-1}$

связаны посредством контактов  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ . Упаковка кристаллической структуры образуется за счет внутри- и межионных контактов типа  $\text{Ow}\cdots\text{O}$ ,  $\text{Ow}\cdots\text{N}$ , а также  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  [ 17 ] (см. табл. 2).

Интересно отметить, что, по сравнению с моноклинной изоморфной серией сахаринатов металлов типа  $[\text{M}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ) [ 15, 18—21 ], изученные к настоящему времени 2,2'-бипиридиновые сахаринатные аналоги  $\text{Mn}$  [ 1 ],  $\text{Co}$  [ 6 ] и  $\text{Zn}$  (данная работа) являются также взаимно изоморфными и принадлежат к моноклинной системе, в то время как комплекс  $\text{Cu}$  [ 2, 3 ] является структурно отличным, принадлежащим к ромбической системе.

**ИК спектры** протонированного и частично дейтерированного  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$  при температуре жидкого азота показаны на рис. 2. Так как интенсивность, а также частоты полос, обусловленные колебаниями 2,2'-бипиридиновых и бензоат-сахаринатных колец, незначительно изменяются при изменениях координации и/или координационного окружения, они не являлись объектом этого анализа. Поэтому интерес был сфокусирован на полосах, происходящих от колебаний характеристических  $\text{CO}$  и  $\text{SO}_2$  сахаринатных групп, а также на полосах, обусловленных колебаниями молекул воды. Спектральные характеристики вышеупомянутых групп были скоррелированы со структурными данными.

**Область колебаний  $\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}$ .** Существование в структуре соединения молекул воды одного типа (вовлеченных в образование двух различных типов водородных связей  $\text{Ow}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{Ow}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ ) согласуется с появлением двух отдельных полос в области инфракрасного спектра  $\nu(\text{O}\cdots\text{H})^*$  (рис. 3, а) и  $\nu(\text{O}\cdots\text{D})$  (см. рис. 3, б). Отчетливая разница в частотах между каждой парой полос ( $\Delta\nu(\text{OH}) = 355\text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu(\text{OD}) = 240\text{ см}^{-1}$ ) указывает на то, что молекулы воды сильно деформированы [ 22 ]. Интересно отметить, что в соответствии с данными, получен-

\* Полосы в области  $3100\text{—}3000\text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями связи  $\text{C}\cdots\text{H}$ .

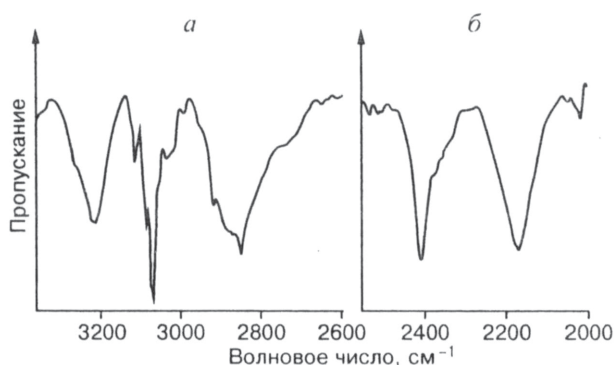


Рис. 3. Область колебаний  $\nu(\text{O—H})$  (а) и  $\nu(\text{O—D})$  (б) в LNT инфракрасном спектре  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$

ными из структурного определения (см. табл. 2), молекулу воды не рассматривали как деформированную, что было установлено из данных ИКС. Однако хорошо известно, что по сравнению с рентгеновской дифракцией инфракрасная спектроскопия является лучшим методом в определении тонкой геометрии молекулы воды.

**Область колебаний CO.** Одиночная сильная полоса с плечом со стороны высоких частот появляется в области, где ожидаются  $\nu(\text{CO})$  моды (рис. 4). Поскольку моды воды в этом случае [9] появляются ниже 1600 см<sup>-1</sup>, в области валентных колебаний CO нет никаких дополнительных полос. Очевидно, что существование в структуре двух кристаллографически неэквивалентных сахаринато-анионов и соответственно двух различных групп CO ожидаемо приводит к появлению в инфракрасном спектре двух полос колебаний карбонильных групп. Существование двух нечетко разрешенных полос в области валентных колебаний CO может быть разумно объяснено близостью двух расстояний C—O (1,236(5) и 1,232(5) Å) в кристаллографически неэквивалентных сахаринато-лигандах (см. табл. 1).

**Область колебаний SO<sub>2</sub>.** Существование в структуре исследованного соединения двух кристаллографически независимых сахаринато-лигандов с двумя различными группами SO<sub>2</sub> должно привести, подобно валентным колебаниям в об-

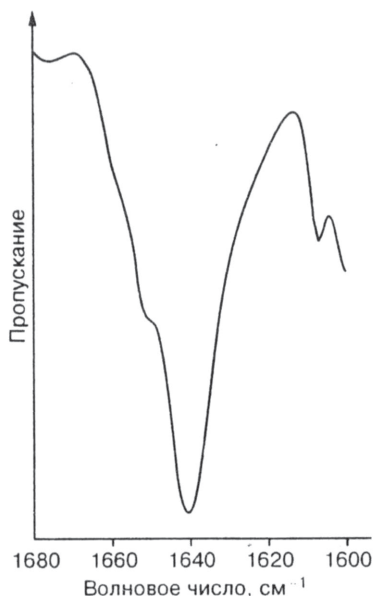


Рис. 4. Область  $\nu(\text{CO})$  в FT инфракрасном спектре  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$

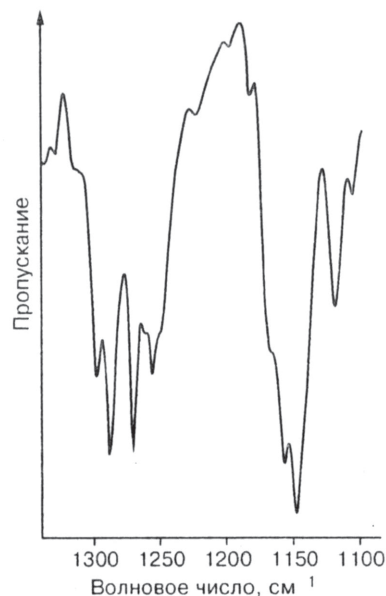


Рис. 5. Область валентных колебаний SO<sub>2</sub> в FT инфракрасном спектре  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$

Т а б л и ц а 3

Отнесение колебаний сульфонильной группы в спектре  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$  на основании приближенного описания валентных колебаний в сульфонильных и бензольных группах сахаринатного аниона [17] и 2,2'-бипиридина в  $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  [18]

Приближенное описание	Сахаринатный анион [17]	$\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ [18]	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$ [Наст. работа]
			1297 с.
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1289		<b>1287</b> о.с.
$\delta(\text{HCC}), \delta(\text{SCC}), \nu(\text{CC})$	1285		
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2), \nu(\text{CC})$		1266	<b>1269</b> о.с.
			1262 пл.
		1252	1255 с.
$\delta(\text{HCC}), \nu(\text{CC})$	1246		1248 пл.
		1220	1222 сл.
$\nu(\text{CN}), \nu(\text{PhC}), \delta(\text{CSN})$	1201		1199 сл.
			1185 сл.
$\delta(\text{CH})$		1176	1167 с.
$\delta(\text{CH})$		1174	1161 пл.
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2), \delta(\text{CSC}), \nu(\text{CC})$	1160	1158	<b>1156</b> о.с.
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$			<b>1146</b> о.с.
$\nu(\text{CC}), \delta(\text{HCC})$	1135		1142 пл.
$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{HCC})$	1117		1119 с.

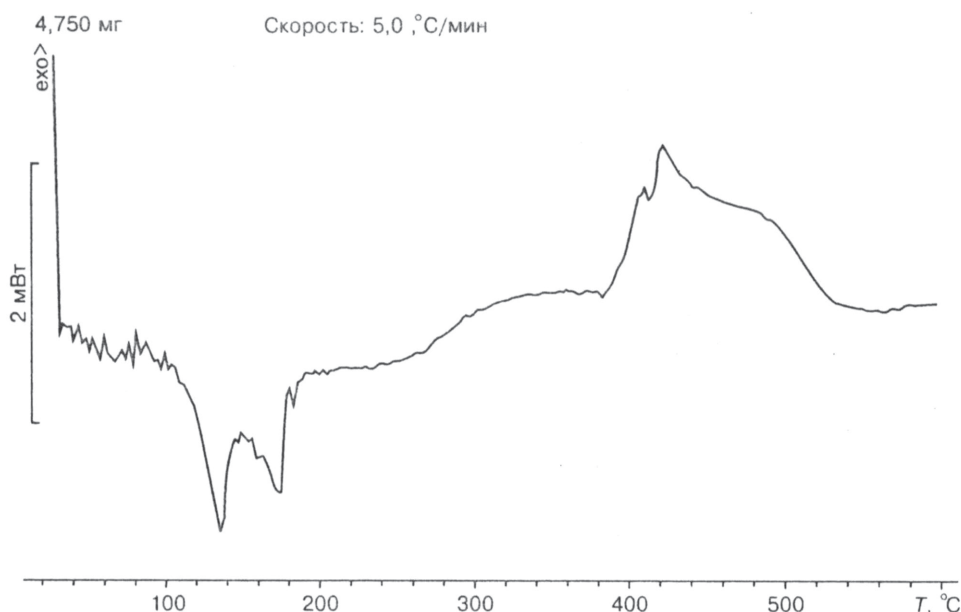
Частоты в  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu$  — валентные колебания;  $\delta$  — связь, изгибающая в плоскости; о.с. — очень сильная, с. — сильная, пл. — плечо, сл. — слабая.

ласти карбонильных лигандов, к наличию двух пар полос ( $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ), происходящих от валентных колебаний групп  $\text{SO}_2$ . В этом случае разница между геометрическими параметрами двух групп  $\text{SO}_2$  является в некоторой степени более выраженной, чем в случае двух групп  $\text{CO}$  (см. табл. 1). Соответственно, две пары ожидаемых полос  $\text{SO}_2$  должны быть четко разрешены. Две сложные серии полос (по меньшей мере с 12 индивидуальными полосами) появляются в области 1300—1120  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5), которые делают эмпирическое отнесение невозможным. Хорошо известно, что дополнительные полосы, обусловленные валентными колебаниями сахаринатных и 2,2'-бипиридиновых шестичленных колец, появляются в одной и той же спектральной области. Использование результатов расчетов *ab initio* для сахаринатного аниона (табл. 3) [23, 24], однако, дает возможность заключить, что наиболее заметные полосы при 1287 и 1269  $\text{см}^{-1}$  обусловлены антисимметричными (полосы при 1156 и 1146  $\text{см}^{-1}$ ) и симметричными валентными колебаниями  $\text{SO}_2$ .

#### ИЗМЕРЕНИЯ ДСК

Процесс разложения различных сахаринатов, а также 2,2'-бипиридиновых сахаринатных комплексов металлов (включая изученное соединение), основанный на термическом анализе, проведенном в воздушной статической атмосфере, уже был предметом исследований [25, 26]. В настоящей работе измерения ДСК были проведены в токе аргона с целью получения качественной картины стабильности



Рис. 6. ДСК термограма  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{sac})](\text{sac})$ 

комплекса. Разложение начинается при  $136\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжается до  $180\text{ }^\circ\text{C}$  в две ступени, при этом теряются молекулы кристаллизационной воды и 2,2'-бипиридина [26] (рис. 6). Логично предположить, что удаление молекул воды происходит в начале процесса. Соответствующая температура ( $136\text{ }^\circ\text{C}$ ) является довольно низкой для молекулы воды, вовлеченной в координацию с атомом металла. Предположение (основанное на инфракрасных спектрах) об искаженной геометрии молекул воды могло бы стать одним из объяснений причин такого поведения. Сильный экзотермический эффект в области  $412\text{--}425\text{ }^\circ\text{C}$  описывает разложение сахаринатного лиганда, сопровождающееся образованием промежуточного соединения [25, 26]. Конечное разложение соединения достигается при  $483\text{ }^\circ\text{C}$ . Эта температура выше, чем в случае некоторых других 2,2'-бипиридиновых сахаринатных комплексов [26] и  $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [15], что предполагает существование сильного взаимодействия между катионом металла и лигандами, которое соответствует уже обсужденным значениям расстояний  $\text{Zn}\text{--}\text{N1}$  и  $\text{Zn}\text{--}\text{Ow}$  (см. табл. 1).

Авторы благодарят Министерство науки Республики Македония и Министерство науки и технологии Республики Хорватия за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dillon K.B., Biton C., Howard J.A.K. et al. // Acta Crystallogr. – 1999. – C55.
2. Hergold-Brundić A., Grupče O., Jovanovski G. // Ibid. – 1991. – C47. – P. 2659.
3. Grupče O., Jovanovski G., Šoptrajanov B., Hergold-brundić A. // Ibid. – 1998. – C54. – P. 890.
4. Jovanovski G., Hergold-Brundić A., Grupče O., Matković-Čolović D. // J. Chem. Cryst. – 1999. – 29. – P. 233.
5. Hergold-Brundić A., Kamenar B., Jovanovski G. // Acta Crystallogr. – 1989. – C45. – P. 556.
6. Deng R.M.K., Bilton C., Dillon K.B., Howard J.A.K. // Ibid. – 2000. – C56. – P. 42.
7. Grupče O., Jovanovski G. // J. Mol. Struct. – 1997. – 408/409. – P. 333.
8. Grupče O., Jovanovski G., Mirčeski V. // Spectrosc. Lett. – 1994. – 27. – P. 691.

9. *Grupče O., Jovanovski G., Mirčeski V.* // Bull. Chem. Techn. Macedonia. – 1996. – **15**. – P. 87.
10. *STOE&CIE* (1995a). STADI4. Diffractometer Control Program. Version 1.05b. Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
11. *STOE&CIE* (1995c). EMPIR. Program for Empirical Absorption Correction. Version 1.05. Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
12. *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, (Kynoch Press, Birmingham), P. 99 – 101, 149 – 150. (Present Distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
13. *Gabe E.J., Page Y.Le., Charland J.-P. et al.* // Appl. Crystallogr. – 1989. – **22**. – P. 384.
14. *Burnett N., Johnson C.K.* (1996), ORTEP-III, Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831-6285, USA.
15. *Haider S.Z., Malik K.M.A., Das S., Hursthouse B.* // Acta Crystallogr. – 1984. – **C40**. – P. 1147.
16. *Grupče O.* 16th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Skoje, 1999, Book of Papers, P. 55.
17. *Steiner T., Saenger W.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**. – P. 4540.
18. *Cotton F.A., Falvello L.R., Llusar R. et al.* // Inorg. Chem. – 1986. – **25**. – P. 3423.
19. *Cotton F.A., Falvello L.R., Murillo C.A., Valle G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – **540/541**. – P. 67.
20. *Kamenar B., Jovanovski G.* // Cryst. Struct. Comm. – 1982. – **11**. – P. 257.
21. *Haider S.Z., Malik K.M.A., Ahmed K.J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – **72**. – P. 21.
22. *Lutz H.D.* // Struct. Bond. – 1988. – **69**. – P. 97.
23. *Binev B.A., Stamboliyska B.A., Velcheva E.A.* // Spectrochim. Acta. – 1996. – **52A**. – P. 1135.
24. *Struckl J.S., Walter J.L.* // Ibid. – 1971. – **27A**. – P. 223.
25. *Içbudac H., Yilmaz T.K., Ölmez H.* // J. Therm. Anal. – 1998. – **53**. – P. 843.
26. *Naumov P., Jordanovska V., Grupče O. et al.* // Thermochim. Acta.

Институт химии  
Университет "Святий Кирил и Методиј",  
Скопје, Македонија  
E-mail: gligor@robig.pmf.ukim.edu.mk  
Лаборатория общей и неорганической химии,  
Университет Загреб, Хорватия

Статья поступила  
24 ноября 2000 г.