

Е.К. Трунова*, Т.А. Макотрик

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Ni(II) И Zn(II) С ЭТИЛЕНДИАМИН- N,N'-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

*e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Методом прямого синтеза из оксида цинка, этилендиаминдиянтарной кислоты и гидроксокарбоната никеля получен гетерометаллический комплекс состава $C_{10}H_{22}N_2Ni_{0.30}O_{13}Zn_{1.70}$, кристаллическая структура которого охарактеризована методами рентгеноструктурного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопией. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P-1$) с параметрами элементарной ячейки $a=8.6844(3)$, $b=10.4442(3)$, $c=11.2520(3)$ и имеет полимерное строение, образованное структурными блоками $(NiEDDS)^-$ и $ZnO_{EDDS}(H_2O)$, которые бидентатно связаны через β -карбоксильную группу одной молекулы EDDS, выполняющей мостиковую функцию, и атомы кислорода карбоксильных групп трех других молекул лиганда, с их монодентатной координацией к атомам цинка. Ион Ni(II) имеет искаженное октаэдрическое NiN_2O_4 окружение, образованное наборами трех пятичленных и одного шестичленного хелатных циклов. Пятикоординированный ион Zn(II) образует тригонально-бипирамидальную искаженную квадратную пирамиду, в основе которой лежит четырехчленный хелатный цикл, а в вершине пирамиды находится атом кислорода молекулы воды.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гетерометаллический комплекс, этилендиаминдиянтарная кислота, никель, цинк, кристаллическая структура, хелатный цикл.

ВВЕДЕНИЕ. Для комплексонов полиаминополикарбоксильного ряда наряду с моно- и бигомоядерными возможно образование бигетерометаллических комплексов (ГМК) [1, 2] за счет не полностью реализованной дентатности лиганда по отношению к одному иону металла. Полидентатность, конформационная гибкость и пространственная организация молекул комплексонов позволяют связывать в единый координационный узел катионы различной природы за счет координации вторым металлом свободных карбоксильных групп. К настоящему времени опубликованы данные о кристаллической структуре большого количества ГМК различных металлов ($p-d$, $d-d$, $f-d$) с ком-

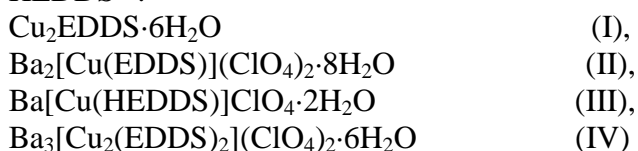
плексными анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4EDTA) [3–8]. Наиболее распространенными являются комплексы со свернутой структурой, в которых один из центральных атомов входит в состав металлохелата в виде аниона $(MEDTA)^{n-}$ ($n = 2, 1$), а другой связывается через карбоксильные группы EDTA, играющие роль мостика. Например, в биядерных комплексах $3d$ -переходных и щелочноземельных металлов $M_I(M_{II}EDTA) \cdot nH_2O$ ($M_I = Ca, Sr, Ba$; $M_{II} = Cu, Co, Ni$) образуются комплексы с неизменным составом внутренней сферы металлохелатного лиганда. В таких комплексах центральным атомом металлохелата всегда являются переходные металлы, образующие более устой-

© Е.К. Трунова, Т.А. Макотрик, 2019

чивые моноядерные соединения, чем щелочноземельные элементы [5–7].

Молекула этилендиаминдиантарной кислоты (H_4EDDS) является структурным аналогом H_4EDTA и ориентирована симметрично относительно этиленового мостика: обе половины комплексона эквивалентны. Однако наличие двух асимметрических атомов углерода метиленовых групп обуславливает неэквивалентность карбоксилатных ветвей при атомах азота — одна β -карбоксильная группа одного из аспарагиновых фрагментов комплексона лежит в аксиальной плоскости и не принимает участия в координации с ионом металла, что обеспечивает возможность образования гетероядерных соединений [9, 10]. За счет пространственной изомерии структуры комплексонатов с анионами $(H_{4-n}EDDS)^{n-}$ по сравнению с $(H_{4-n}EDTA)^{n-}$ более разнообразны, тем не менее изучению строения этилендиаминдисукцинатов посвящено относительно мало исследований, в то время как кристаллохимия этилендиаминтетраацетатов представлена в литературе широко.

В работе [11] синтезированы четыре комплекса $Cu(II)$ с анионами $EDDS^{4-}$ и $HEDDS^{3-}$:



и проведено их рентгеноструктурное исследование. В соединениях I и II лиганд образует шестикоординационные хелатные комплексы $[Cu(EDDS)]^{2-}$ с атомами N и атомами O пропионатных групп в экваториальных позициях и атомами O ацетатных групп в аксиальных вершинах. В соединениях III и IV одна из пропионатных ветвей (протонированная в III и депротонированная в IV) не входит в координационную сферу атома Cu. На ее место в экваториальной плоскости перемещается ацетатная ветвь, а свободную аксиальную вершину занимает атом O перхлорат-иона.

В [12, 13] исследованы кристаллы комплексов $[Ni(S,S)-EDDSCa(H_2O)_5] \cdot H_2O$ и $Zn[NiEDDS] \cdot 8H_2O$, выделенные при медленном концентрировании растворов эквимольных никелькальциевых (никельцинковых) комплексов с EDDS. Установлено, что в структуре этилендиаминдисукцинатоникелата кальция координационный полиэдр катионов Ni^{2+} представляет искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого находятся два атома азота и два атома кислорода аланинатных циклов, аксиальные положения занимают атомы O глицинатных хелатных циклов. Таким образом реализуется транс-О(5)-конфигурация комплекса $[NiEDDS]^{2-}$. С этими данными согласуются магнитные моменты синтезированного комплекса ($\mu=3.07$ мБ), характерные для высокоспиновых октаэдрических комплексов никеля. Ион кальция в комплексе имеет координационное число 7 и его координационная сфера сформирована двумя атомами кислорода лиганда $EDDS^{4-}$ и 5 молекулами воды. Координационный полиэдр Ca^{2+} — искаженный одношапочный октаэдр.

Замена Ca^{2+} на Zn^{2+} во внешней сфере комплекса сопровождается изменением характера структуры. В $Zn[NiEDDS] \cdot 8H_2O$ структура формируется анионами $[NiEDDS]^{2-}$ и $[Zn(H_2O)]^{2+}$. Ион никеля находится в октаэдрическом окружении донорных атомов EDDS (аналогично комплексу $[Ni(S,S)-EDDSCa(H_2O)_5]$), координационная сфера иона цинка состоит из 6 молекул воды. В целом комплекс имеет полимерную структуру, в которой между цепочечными анионными комплексами никеля располагаются цепочечные аквакомплексы цинка.

В работах [14–16] получены и исследованы монокристаллические образцы гетероядерных комплексов меди, кобальта и ванадия с (S,S)-EDDS, в которых в качестве второго катиона выступают ионы магния, гидроксония и калия. Так же как и в никелевых ГМК, в описанных комплексах координационная сфера иона переходного металла формирует-

ся атомами азота и кислорода этилендиаминдиглантарной кислоты, образуя искаженный октаэдр. Сфера второго катиона образована молекулами воды. Следует отметить, что бигетерометаллические этилендиаминдисукцинаты, описанные в [12–16], по сути являются скорее двойными солями, поскольку комплексон координирует только один металл, а второй металл со своей координационной сферой входит в состав комплекса в виде независимого противоиона и связан в комплексе через систему водородных связей.

ГМК на основе H_4EDDS , как правило, представляют собой комплексы свернутой структуры, в которых два разных металла присоединены к лиганду через мостиковые карбоксильные группы или воду с неравноценной координацией катионов к функциональным группам лиганда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Гетерометаллический комплекс $Zn(II)$ и $Ni(II)$ с этилендиаминдиглантарной кислотой получали методом прямого синтеза с использованием оксида ZnO и гидрокарбоната никеля $NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$. $EDDS$ синтезировали реакцией конденсации малеиновой кислоты с этилендиамином [17], остальные реагенты были аналитического качества и дополнительной очистке не подвергались.

Элементный анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили методом сжигания с анализатором Perkin-Elmer CHN 2400. Содержание металлов определяли методом атомной абсорбции с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Philips Pye Unicam 8000. ИК-спектр регистрировали на спектрофотометре Specord M80 (Carl Zeiss Jena) в виде таблеток с KBr в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Электронные спектры поглощения растворов (ЭСР) записывали на спектрофотометре Specord M40 ($50000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$) в кварцевых кюветах, $l = 1\text{ см}$.

Синтез ГМК проводили по следующей методике: порошок оксида цинка (0.41 г, 5 ммоль) добавляли к 25 мл 0.2 М водного раствора $EDDS$ (1.46 г, 5 ммоль) и нагревали

при температуре $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 2 ч. до полного растворения ZnO . После охлаждения до комнатной температуры добавляли небольшими порциями при перемешивании гидрокарбонат никеля $NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$ (1.08 г, 5 ммоль). Полученную дисперсную систему нагревали при $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 5 ч. до максимального растворения $NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$. Остаток $NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$ отфильтровывали. Из концентрированного водного раствора образовавшегося комплекса (рН 5.2) при медленном испарении растворителя через 3 недели были получены пригодные для рентгеноструктурного анализа синие кристаллы ГМК состава $C_{10}H_{22}N_2Ni_{0.30}O_{13}Zn_{1.70}$. Выход комплекса — 44.6 % (1.12 г). Данные элементного анализа $C_{10}H_{22}N_2Ni_{0.30}O_{13}Zn_{1.70}$ — рассчитано, %: С 23.69, Н 4.37, N 5.52, Ni 3.47, Zn 21.43; найдено, %: С 23.15, Н 4.29, N 5.45, Ni 3.49, Zn 21.79.

Рентгеноструктурные исследования ГМК комплекса проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с матричным CCD детектором в токе азота при 100 К методом ω - и ϕ -сканирования. Полуэмпирические поправки на интенсивность поглощения, поляризацию и эффект Лоренца были выполнены с помощью программы SADABS29 [18]. Структура была решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов по квадратам структурных амплитуд F^2 в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXTL 29 [19]. Атомы водорода, связанные с атомами углерода и азота, были расположены в идеализированных геометрических позициях в соответствии с гибридизацией и уточнены по модели «наездника» на сопутствующих атомах. Атомы водорода, связанные с атомами кислорода, выявлены объективно из разностного ряда Фурье остаточной электронной плотности и уточнены фиксированными изотроп

ными параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{изо}}(\text{O})$. Для уточнения структур в независимой части молекулы определены неупорядоченные молекулы воды, положения которых установить не удалось. В связи с этим была использована процедура в программе PLATON [20] для модификации интенсивностей отражения, отвечающая за молекулы сольвента.

Синтезированный гетерометаллический комплекс Ni(II) и Zn(II) с EDDS был охарактеризован методами электронной и ИК-спектроскопии, его молекулярная и кристаллическая структура определена методом РСА.

Данные спектроскопии. В ЭСП комплекса NiZnEDDS (рис. 1) присутствуют основные полосы поглощения, характерные для $d-d$ -переходов иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении [21].

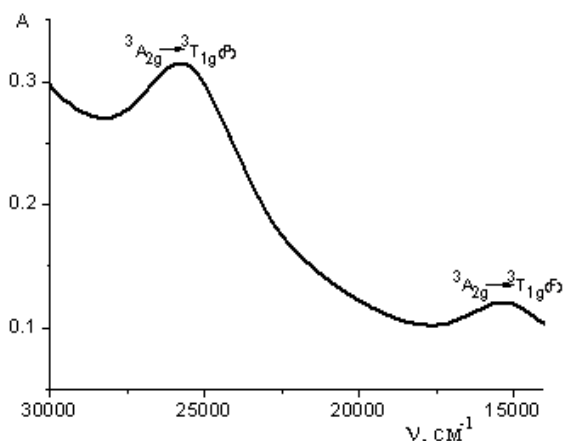


Рис. 1. ЭСП комплекса Ni(II) и Zn(II) с EDDS

Максимум поглощения при 25766 см^{-1} относится к терму ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, а ν_{max} при 15332 см^{-1} обусловлен переходом ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, который незначительно расщепляется в результате близости энергий уровней 1E_g и ${}^3T_{1g}$ с образованием тетрагонально искаженного октаэдра симметрии D_{4h} . При этом положение обоих термов претерпевает незначительный гипсохромный сдвиг по сравнению с аналогичным для комплекса NiEDDS (25778 и 15385 см^{-1}), что может свидетельствовать об однотипном координационном окружении

Ni^{2+} в моно- и гетерометаллическом комплексе.

В ИК-спектрах комплекса NiZnEDDS присутствуют полосы валентных симметричных ν_s и асимметричных ν_{as} колебаний диссоциированных карбоксильных групп при ~ 1600 и $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ соответственно (табл. 1), проявляющиеся в виде дублетных или триплетных полос, что указывает на разный способ их координации в гетерометаллическом комплексе.

Подобное расщепление сигнала COO^- -групп наблюдалось в комплексе Ni(II) с EDDS, которое авторы [22] объяснили образованием 5- и 6-членных металлохелатных циклов. Разница в положении полос $\nu_s\text{COO}^-$ и $\nu_{as}\text{COO}^-$ ($\Delta\nu$) в ГМК составляет 201 , 187 и 168 см^{-1} , что свидетельствует о наличии как монодентатно координированных COO^- -групп, так и бидентатно-мостикового характере их связывания [23]. Понижение частоты асимметричного колебания $\nu_{as}\text{COO}^-$ соответствует более ковалентной связи $\text{COO}-\text{M}$ [24]. В спектрах NiZnEDDS частота $\nu_{as}\text{COO}^-$ понижается относительно NiEDDS и повышается относительно ZnEDDS, то есть в гетероядерном комплексе увеличивается ковалентность связи $\text{Zn}-\text{O}$, а для $\text{Ni}-\text{O}$ связь является в основном ионной с малой степенью ковалентности.

Наличие в низкочастотной области ИК-спектров мультиплетных полос в области $505-680 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{M}-\text{O}$, также свидетельствует о различной координации α - и β -карбоксильных групп EDDS.

Полоса колебаний $\nu(\text{M}-\text{N})$ для ГМК имеет синглетный характер с частотой близкой к $\nu(\text{M}-\text{N})$ в спектре комплекса NiEDDS и существенным батохромным сдвигом относительно аналогичной полосы в спектре ZnEDDS, что связано с изменением координационного окружения иона цинка в гетерокомплексе. Скорее всего, в гетеробиядерном соединении координационная сфера Zn^{2+} образована атомами кислорода цепочечных

Таблица 1

Основные колебательные частоты ИК-спектров и их отнесение в комплексах 3d-металлов с EDDS, см⁻¹

Комплекс	Основные полосы поглощения (ν) и их отнесение, см ⁻¹								
	$^a_s\text{COO}^-$	$^s\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	M–O	M–N	C–H	H ₂ O _{внут}	H ₂ O _{внеш}	
ZnEDDS	1605	1401	204	576	471	2948	3272	3427	
		1312		625					684
NiEDDS	1650 1593	1452	198 203	537	454	2894 2912	3242	3460	
		1390		603					
		1319		626					
ZnNiEDDS	1600 1555 1513	1432	168 187 201	505	455	2876 2912 2952	3262	3445	
		1368		557					
		1312		612					
				681					

карбоксильных групп и молекулами воды. Мультиплетность полосы валентных колебаний связи C–H в ИК-спектрах ГМК может свидетельствовать о наличии в комплексе разветвленной сети внутри- и межмолекулярных водородных связей.

В ИК-спектре ГМК в области 3400–3200 см⁻¹ присутствует широкая полоса, отвечающая валентным колебаниям молекул воды, занимающих как внутрисферное, так и внешнесферное положение.

Рентгеноструктурные исследования. Для рентгеноструктурного исследования ZnNiEDDS использовали монокристалл синего цвета размером 0.27×0.12×0.08 мм. Основные данные рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 2. Комплекс C₁₀H₂₂N₂Ni_{0.30}O₁₃Zn_{1.70} кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа P-1) и является полимерным: он построен из биядерных молекулярных гетерометаллических фрагментов, содержащих мостиковые карбоксильные группы EDDS и молекулы кристаллизационной воды. Эле-

ментарная ячейка комплекса представлена на рис. 2, а избранные длины связей и углов приведены в табл. 3. Асимметричная структурообразующая единица комплекса — фрагмент [(H₂O)₂–Ni(μ-EDDS)–Zn]·5H₂O, в котором депротонированный анион EDDS⁴⁻ является пентадентатным хелатным лигандом по отношению к атому Ni и бидентатным к одному из атомов Zn (рис. 2).

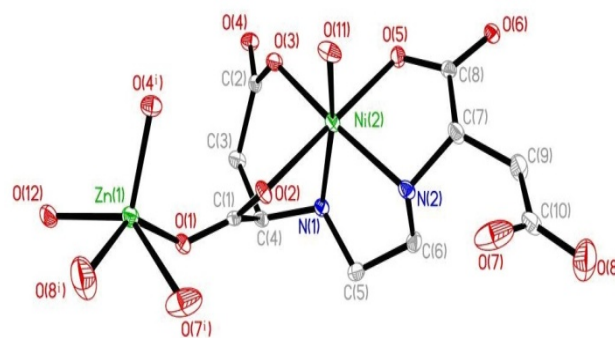


Рис. 2. Асимметричная ячейка комплекса C₁₀H₂₂N₂Ni_{0.30}O₁₃Zn_{1.70}. Атомы кислорода сгенерированы для наглядности координационного полиэдра; термальные эллипсы показаны с 50 % вероятностью.

Т а б л и ц а 2

Данные рентгеноструктурного анализа гетерометаллического комплекса Ni(II) и Zn(II) с EDDS

Эмпирическая формула	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ Ni _{0.30} O ₁₃ Zn _{1.70}
Молекулярный вес	507.04
Температура, К	173(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная группа	Триклинная, P-1
Параметры ячейки, Å, °	$a = 8.6844(3), \alpha = 63.517(2)$
	$b = 10.4442(3), \beta = 87.268(2)$
	$c = 11.2520(3), \gamma = 70.457(2)$
Объем ячейки, V, Å ³	854.60(4)
Заряд, Z	2
Рассчитанная плотность, $d_{\text{расч}}$ (мг/м ³)	1.970
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	2.790
F(000)	519
Размер кристалла, мм	0.27×0.12×0.08
Диапазон θ , град	2.04–26.40
Диапазон индексов h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 8, -14 \leq l \leq 12$
Количество отражений Общих/независимых	11797/3451 [R(int) = 0.0449]
Полнота к $\theta = 26.40$, %	98.6
Корреляция поглощения	Численная
Максимум и минимум трансмиссии	0.8014 и 0.5251
Метод уточнения	Полноматричный метод наименьших квадратов по F ²
Данные/ограничения/параметры	3451/12/280
Степень согласованности по F ²	1.042
Конечные индексы R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0397, wR_2 = 0.0766$
Индексы R (все данные)	$R_1 = 0.0581, wR_2 = 0.0828$
Максимум и минимум остаточной электронной плотности, e·Å ⁻³	0.984 и -0.595

Координационное окружение атома Ni(2) состоит из двух различных типов лигандов — EDDS⁴⁻ и воды. Центральный атом никеля Ni(2) в молекуле гетерометаллического комплексоната имеет искаженное октаэдрическое NiN₂O₄ окружение с максимальным отклонением от 90° валентных углов θ O(5)–Ni(2)–N(2) = 77.9(11)°, O(2)–Ni(2)–N(1) = 79.5(11)° и N(1)–Ni(2)–N(2) = 83.5(12)°, формируя одновременно три пятичленных (два глициновых (Gly)- Ni(2)O(5)C(8)C(7)N(2), Ni(2)N(1)C(4)C(1)O(2); один этилендиаминовый (En) (Ni(2)N(2)C(5)C(6)N(1)) и один шестичленный β-аланиновый (Al) Ni(2)N(1)C(4)C(3)C(2)O(3)) неплоских металлоцикла. В экваториальной плоскости нике-

левого полиэдра расположены этилендиаминовый, один глициновый и β-аланиновый циклы. Плоскость второго Gly-цикла расположена в аксиальной позиции, образуя сопряженную систему по связи C(4)N(1) с двумя циклами — En и Al. Молекула воды находится в аксиальной плоскости, дополняя строение полиэдра до октаэдрического атомом кислорода O(11).

Атом Zn(1) координируется карбоксильными атомами кислорода трех различных молекул этилендиаминдисуксината, два из которых связаны монодентатно и один — бидентатно, и одной молекулой воды. При этом образуется один четырехчленный хелатный металлоцикл Zn(1)O(7i)C(9i)O(8i) за

счет β -карбоксовой группы одной из молекул EDDS⁴⁻. Атом Zn(1) в ГМК является пятикоординированным, образуя тригонально-бипирамидальную искаженную квадратную пирамиду. В вершине пирамиды находится

атом кислорода молекулы воды (O4ⁱ), а основу (O(1)O(7ⁱ)O(8ⁱ)O(12)) составляют атомы кислорода α - и β -карбоксовых групп лиганда.

Т а б л и ц а 3

Избранные длины связей (Å) и углы (°) для комплекса NiZnEDDS

Связь	d, Å	Угол	$\theta, ^\circ$
Ni(2)–O(7)	2.058(3)	O(7)–Ni(2)–O(11)	96.99(12)
Ni(2)–O(10)	2.066(3)	O(7)–Ni(2)–O(1)	90.1(10)
Ni(2)–O(1)	2.075(3)	O(10)–Ni(2)–O(1)	91.3(11)
Ni(2)–N(1)	2.108(3)	O(7)–Ni(2)–N(1)	163.0(12)
Ni(2)–O(5)	2.115(2)	O(10)–Ni(2)–N(1)	96.7(13)
Ni(2)–N(2)	2.151(3)	O(2)–Ni(2)–N(1)	79.5(11)
Zn(1)–O(8)#1	1.972(3)	O(7)–Ni(2)–O(5)	90.2(10)
Zn(1)–O(6)#2	1.977(3)	O(10)–Ni(2)–O(5)	87.9(11)
Zn(1)–O(9)	2.000(3)	O(1)–Ni(1)–O(5)	178.3(10)
Zn(1)–O(4)	2.171(4)	N(1)–Ni(2)–O(5)	99.0(11)
Zn(1)–O(3)	2.236(4)	O(7)–Ni(2)–N(2)	86.5(11)
Zn(1)–C(4)	2.565(4)	O(10)–Ni(2)–N(2)	164.5(12)
O(6)–Zn(1)#2	1.977(3)	O(1)–Ni(2)–N(2)	103.1(12)
O(8)–Zn(1)#3	1.972(3)	N(1)–Ni(2)–N(2)	83.5(12)
C(1)–O(2)	1.249(4)	O(5)–Ni(2)–N(2)	77.9(11)
C(1)–O(1)	1.270(4)	O(8)#1–Zn(1)–O(6)#2	110.9(11)
C(2)–N(1)	1.483(5)	O(8)#1–Zn(1)–O(9)	110.8(12)
C(4)–O(3)	1.211(6)	O(6)#2–Zn(1)–O(9)	102.2(13)
C(4)–O(4)	1.247(6)	O(8)#1–Zn(1)–O(4)	101.8(16)
C(5)–N(1)	1.477(5)	O(6)#2–Zn(1)–O(4)	139.5(15)
C(6)–N(2)	1.479(5)	O(9)–Zn(1)–O(4)	87.2(14)
C(7)–N(2)	1.471(5)	O(8)#1–Zn(1)–O(3)	101.3(13)
C(8)–O(5)	1.250(4)	O(6)#2–Zn(1)–O(3)	91.7(12)
C(8)–O(6)	1.261(4)	O(9)–Zn(1)–O(3)	136.6(14)
C(10)–O(7)	1.252(4)	O(4)–Zn(1)–O(3)	57.9(14)
C(10)–O(8)	1.269(4)	O(8)#1–Zn(1)–C(4)	103.69(12)

П р и м е ч а н и е. Преобразования для генерирования симметрично независимых атомов: #1 x, y, z+1 #2 -x+1, -y, -z+2 #3 x, y, z-1.

Длины связей Zn(1)–O находятся в диапазоне 1.972–2.236 Å; Ni(2)–O — в диапазоне 2.058(3)–2.115(2) Å, а длины связей Ni(2)–N(1) и Ni(2)–N(2) равны 2.108(3) и 2.062(3) Å соответственно, что коррелирует с литературными данными [7, 12, 13, 25, 26].

Лиганд EDDS⁴⁻ проявляет максимальную дентатность 5 по отношению к атому никеля. В координацию атома никеля монодентатно включены атомы азота N(1), N(2) этилендиаминового мостика и атомы O(2),

O(3), O(5) трех карбоксовых групп одной молекулы EDDS. Экваториальная плоскость октаэдра сформирована атомами N(2), O(2), O(5), O(3) α - и β -карбоксовых групп. В аксиальной позиции находится атом азота N(1), который, вследствие жесткости структуры этилендиаминового мостика, образует угол N(1)–Ni(2)–N(2), равный 83.5(12)⁰ с неравноценными связями Ni(2)–N(2) (2.151(3) Å) и Ni(2)–N(1) (2.108(3) Å), что приводит к формированию тетрагонально искаженного ок-

таэдра. Атом кислорода О(1) β-карбок-
сильной группы не принимает участие в образо-
вании связей с Ni и именно пропионатная

ветка лиганда замыкается на атом Zn, обес-
печивая образование гетероядерного компле-
кса.

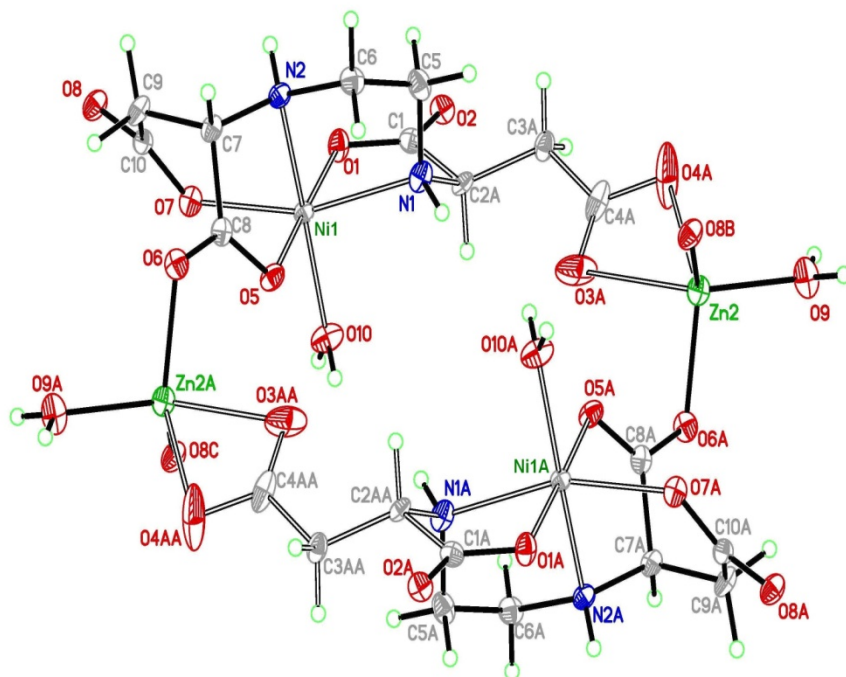


Рис. 3. Фрагмент молекулярной структуры комплекса NiZnEDDS

Таблица 4
Водородные связи в комплексе Ni(II) и Zn(II) с EDDS (Å)

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
N(1)–H(1N)...O(11)#2	0.86(4)	2.60(4)	3.378(5)	152(4)
N(2)–H(2N)...O(2)#4	0.84(4)	2.19(4)	2.996(4)	160(4)
O(9)–H(91)...O(1)#1	0.81(3)	1.96(4)	2.764(4)	176(5)
O(9)–H(92)...O(13)#1	0.77(3)	1.97(4)	2.730(4)	167(5)
O(10)–H(101)...O(2)#5	0.81(3)	1.92(3)	2.725(4)	174(5)
O(10)–H(102)...O(11)	0.79(3)	2.03(4)	2.783(5)	161(5)
O(11)–H(111)...O(5)	0.85(4)	2.15(4)	2.901(4)	147(5)
O(11)–H(112)...O(12)	0.82(4)	1.85(4)	2.654(6)	169(6)
O(12)–H(121)...O(4)#6	0.79(4)	1.98(5)	2.703(6)	152(7)
O(12)–H(122)...O(13)#7	0.77(4)	2.60(8)	3.040(8)	118(7)
O(13)–H(131)...O(11)#5	0.87(3)	1.92(3)	2.785(5)	171(4)
O(13)–H(132)...O(3)#5	0.81(3)	2.02(4)	2.798(5)	161(5)

Примечание. Преобразования для генерирования симметрично независимых атомов: #1 *x*, *y*, *z*+1 #2 *-x*+1, *-y*, *-z*+2 #3 *x*, *y*, *z*-1 #4 *-x*, *-y*+1, *-z*+1 #5 *-x*+1, *-y*+1, *-z*+1 #6 *x*+1, *y*-1, *z* #7 *x*+1, *y*-1, *z*+1

Атомы кислорода трех молекул EDDS
выполняют мостиковую функцию, образуя
полимерную структуру комплекса, сформиро-
ванную структурными блоками (NiEDDS)⁻

и ZnO_{EDDS}(H₂O), которые бидентатно связа-
ны через атомы кислорода β-карбок-
сильной группы, выполняющей хелатно-мостиковую
функцию, а также через атомы кислорода

трех других карбоксильных групп лиганда, с их монодентатной координацией к атомам цинка (рис. 3).

В комплексе содержатся молекулы кристаллизационной воды, которые принимают участие в образовании системы межмолекулярных водородных связей. Кроме взаимодействий металл–донорный атом лиганда, в комплексе обнаружено большое число внутримолекулярных водородных связей, расстояния которых находятся в диапазоне 1.85(4)–3.378(5) Å (табл. 4).

ВЫВОДЫ. Синтезирован гетерометаллический комплекс Ni(II) и Zn(II) с этилендиаминдиантарной кислотой. Методом РСА установлена его структура и показано, что металлы-комплексообразователи имеют неравноценную координацию к функциональным группам лиганда. Ион Ni²⁺ имеет искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из двух атомов азота и атомов кислорода α- и β-карбоксильных групп EDDS. При этом образуются три 5-членных (два глициновых и один этилендиаминовый) и один 6-членный (β-аланиновый) металлоцикла. Координационную сферу иона цинка (КЧ=5) формируют моно- и бидентатно координированные карбоксильные группы трех молекул EDDS и молекулы воды. Бигетероядерная структура комплекса сформирована за счет бидентатно-мостикового связывания β-карбоксильной группы пропионатной ветви лиганда соседнего иона 3d-металла.

Авторы выражают глубокую благодарность к.х.н. В.В.Боню за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ Ni(II) І Zn(II) З ЕТИЛЕНДІАМІН-*N,N'*-ДИАНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

О.К.Трунова*, Т.О.Макотрик

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Методом прямого синтезу з оксиду цинку, етилендіаміндіантарної кислоти та гідроксокарбонату нікеля отримано гетерометалічний комплекс складу C₁₀H₂₂N₂Ni_{0.30}O₁₃Zn_{1.70}, кристалічну структуру якого охарактеризовано методами рентгеноструктурного аналізу, ЕСП та ІЧ-спектроскопії. Комплекс кристалізується в триклинній сингонії (просторова група *P*-1) з параметрами елементарної комірки *a* = 8.6844(3), *b* = 10.4442(3), *c* = 11.2520(3). Концеві значення факторів розбіжності *R*₁ = 0.0581, *wR*₂ = 0.0828, GOF 0.964 на відбиттях з *I* > 2σ(*I*). Остаточна електронна різниця з ряду Фур'є останнього циклу уточнення дорівнює 0.348 і –0.485 e/Å³. Гетерометалічний комплекс має полімерну будову, утворену структурними блоками (NiEDDS)[–] і ZnO_{EDDS}(H₂O), які бідентатно зв'язані через β-карбоксильну групу однієї молекули EDDS, що виконує місткову функцію, та атоми оксигену карбоксильних груп трьох інших молекул ліганду з їх монодентатною координацією до атомів цинку. В комплексі ZnNiEDDS іон Ni²⁺ координований 5 донорними атомами депротонованого аніона EDDS^{4–}, утворюючи викривлене октаедричне NiN₂O₄ оточення. При цьому одночасно формуються три 5-членних (два глицинових (Gly) і один етилендіаміновий (En)) та один 6-члений β-аланіновий (Al) неплоскі металлоцикли. Два 5-членних (En NiN₂C₆C₅N₁, Gly NiO₅C₈C₇N₂) і 6-члений Al NiN₁C₄C₃C₂O₃ цикли розміщені в екваторіальній площині октаедра. Гліциновий цикл NiN₁C₄C₁O₂ розташований в аксіальній площині координаційного поліедру і спряжений по зв'язку C₄N₁ з двома циклами — En і Al. Молекула води знаходиться в аксіальній площині, доповнюючи будову поліедра до октаедричної. В аксіальній позиції октаедру знаходиться атом азоту N₁, який, внаслідок жорсткості структури етилендіамінового містка, утворює кут N₁–Ni–N₂ з нерівноцінними зв'язками Ni–N₂ (2.151(3) Å) і Ni–N₁ (2.108(3) Å), що приводить до формування тетрагонального викривлення октаедру.

Іон Zn²⁺ зв'язаний з атомами кисню β-карбоксильних груп трьох різних молекул EDDS (дві з яких координовані монодентатно, а одна — бідентатно) і однією молекулою води. При цьому утворюється один чотирьохчленний цикл ZnO₇iC₉iO₈i за рахунок β-карбоксильної групи однієї з молекул EDDS. П'ятикоординований іон цинку утворює тригонально-біпірамідальну викривлену квадратну піраміду, в вершині якої зна-

ходиться атом оксигену молекули води. В комплексі є молекули кристалізаційної води, що приймають участь в утворенні системи водневих зв'язків, відстань яких знаходиться у діапазоні 1.85(4)–3.378(5) Å.

К л ю ч о в і с л о в а: гетерометалічний комплекс, етилендіаміндіяцетарна кислота, нікель, цинк, кристалічна структура, хелатний цикл.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE Ni (II) AND Zn (II) HETEROMETALLIC COMPLEX WITH ETHYLENEDIAMIN-N, N'-DISUCCINIC ACID

E.K.Trunova*, T.A.Makotryk

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

By the direct-synthesis of zinc oxide, nickel hydroxocarbonate with ethylenediaminedisuccinic acid was obtained a heterometallic complex of the composition $C_{10}H_{22}N_2Ni_{0.30}O_{13}Zn_{1.70}$. The crystal structure of this compound was characterized by X-ray diffraction analysis, absorption and IR-spectroscopy. The complex crystallizes in a triclinic system (spatial group $P-1$) with parameters of the elementary cell $a = 8.6844(3)$, $b = 10.4442(3)$, $c = 11.2520(3)$. The final values of the divergence factors $R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.0828$, GOF 0.964 at reflections with $I > 2\sigma(I)$. The final electronic difference from the Fourier series of the last-minute refinement cycle is 0.348 and $-0.485 e/\text{\AA}^3$. The heterometallic complex has a polymer structure, formed by structural units $(NiEDDS)^-$ and $ZnO_{EDDS}(H_2O)$, which are bidentarily bound via atoms of the oxygen of the β -carboxyl group performing the bridge function and the oxygen atoms of the other three carboxyl groups of the ligand with their monodendental coordinates up to zinc atoms. In the $ZnNiEDDS$ complex, the Ni^{2+} ion is coordinated with 5 donor atoms of the deprotonated anion $EDDS^{4-}$, forming a distorted octahedral NiN_2O_4 environment. At the same time, three 5-membered (two glycine (Gly) and one ethylenediamine (En)) and one 6-membered β -alanine (Al) non-flat metallocycles are formed. Gly is simultaneously three 5-membered and one 6-membered non-flat metallocycles. Two 5-membered (En $NiN_2C_6C_5N_1$,

Gly $NiO_5C_8C_7N_2$), 6-membered Al $NiN_1C_4C_3C_2O_3$ cycles are located in the equatorial plane of the octahedron. The glutinous cycle of $NiN_1C_4C_1O_2$ is located in the axial plane of the coordination polyhedron and bound by C_4N_1 bonds with two cycles, En and Al. The molecule of water is in the axial plane, completing the structure of the polyhedron to the octahedral. In the axial position of the octahedron is a nitrogen atom N_1 , which, due to the stiffness of the ethylene diamine bridge structure, forms an angle N_1-Ni-N_2 with inequalities of $Ni-N_2$ (2.151(3) Å) and $Ni-N_1$ (2.108(3) Å), which leads to the formation of tetragonal distortion of the octahedron.

The Zn^{2+} ion is bound to oxygen atoms of β -carboxylic groups of three different EDDS molecules, two of which are coordinated monodentally, and one is bidentanic, and with one molecule of water. In this case, one 4-membered cycle of $ZnO_7iC_9iO_8i$ is formed due to the β -carboxyl group of one of the EDDS molecules. The five-coordinated zinc ion forms a trigonal-bipimaramal distorted square pyramid, at the top of which is the atom of oxygen of the water molecule. In the complex there are molecules of crystallization water, which take part in the formation of the hydrogen bonds system. The distance of hydrogen bonds is in the range of 1.85(4)–3.378(5) Å.

К е у о р д с: Heterometallic complex, ethylenediaminedisuccinic acid, nickel, zinc, crystal structure, chelate cycle.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М.А., Польшова Т.Н. Стереохимия комплексов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее диаминных аналогов // Кординац. химия. -984. -**10**, № 6. -С. 725–772.
2. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. - Weinheim: VCH, 1995.
3. Засурская Л.А., Рыбаков В.Б., Позняк А.Л., Польшова Т.Н. Кристаллические структуры тетрагидратов аква(этилендиаминтетраацетатов(3-))кобальтатов(II) кальция, стронция и бария $M^I[CoHedta(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ ($M^I = Ca, Sr, Ba$) // Координац. химия. -2000. -**26**, № 7. -С. 526–533.
4. Полякова И.Н., Сергиенко В.С., Позняк А.Л., Стополянская Л.В. Кристаллическая струк

- тура гексагидрата магниевой соли этилендиаминтетраацетата меди(II) $Mg[Cu(Edta)] \cdot 6H_2O$ // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 9. -С. 1454–1458.
5. *Порай-Кошиц М.А., Польшова Т.Н., Пожидаев А.И.* Конформационные возможности этилендиаминтетраацетат-иона // Журн. структур. химии. – 1974. – Т.15., №5. – С.1117 – 1126.
 6. *Рентгеноструктурное исследование гексагидрата магниевой соли цинк этилендиаминтетраацетата.* / А.И. Пожидаев, Н.Н. Неронова, Т.Н. Польшова, М.А. Порай-Кошиц // Журн. структур. химии. -1972. -**13**, № 3. -С. 738–743.
 7. *Польшова Т.Н., Бендес Д.Т., Порай-Кошиц М.А., Мартыненко Л.А.* Кристаллическая структура декагидрата никелевой соли этилендиаминтетраацетата никеля // Там же. - 1970. -**11**, № 2. -С. 559–562.
 8. *Стэвилэ В., Гуля А., Шова С. и др.* Синтез и исследование Co–Bi-гетерометаллических соединений на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты. Кристаллическая и молекулярная структура $[Co(DH)_2(o-NH_2C_6H_4CH_3)_2]_2[Bi(\mu-Edta)_2(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$ // Координац. химия. -2002. -**28**, № 6. -С. 602–609.
 9. *Трунова Е.К.* Закономерности комплексообразования 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой в растворах // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 11. -С. 4 –12.
 10. *Трунова Е.К.* Биологически активные комплексы этилендиаминдиантарной кислоты с 3d-металлами. Синтез, строение, свойства: автореферат дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 2012.
 11. *Полякова И.Н., Позняк А.Л., Сергиенко В.С.* Кристаллическая и молекулярная структура четырех этилендиаминдисукцинатов меди(II) – $[Cu_2(RR,SS-Edds)] \cdot 6H_2O$, $Ba[Cu(RR,SS-Edds)](ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ba[Cu(SS-HEdds)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ba_3[Cu_2(RR,SS-Edds)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Кристаллография. - 2006. -**53**, № 6. -С. 1065–1071.
 12. *Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. и др.* Кристаллическая структура гексагидрата (S,S-этилендиаминдисукцинатоникелата(II)) кальция // Кординац. химия. -1991. -**17**, № 6. -С. 770–776.
 13. *Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Митрофанова Н.Д., Порай-Кошиц М.А.* Кристаллическая структура дигидрата этилендиаминдисукцинатоникелата(II) пентааквоцинка // Кординац. химия. -1992. -**18**, № 2. -С. 150–155.
 14. *Soldanova J., Pavelcik F., Majer J.* Magnesium ((S,S)-N,N'-ethylenediaminedisuccinato)-copper(II) heptahydrate // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. - 1981. -**3**, № 7. -P. 921–925.
 15. *Zasurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L.* Barium bis(ethylenediaminodisuccinato-cobalt(III)) heptahydrate // Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr.Rep.). -1997. -**42**. - P. 107–111.
 16. *Kanamori K., No K.I., Maeda H. et al.* Potassium (S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinato)-vanadium(III) monohydrate // Inorg. Chem. - 1994. -**33**. -P. 554–5551.
 17. *Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А., Роговцов А.А.* Технологические основы синтеза биологически активного комплекса на основе янтарной кислоты // Вопр. химии и хим. технол. -2001. -№ 4. -С. 28.
 18. *Bruker SADABS, SAINT, SHELXTL and SMART.* Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
 19. *Sheldrick G.M.* A short history of SHELX // Acta Crystallographica. Section A. -2008. -**64**. -P. 112–122.
 20. *Spek A.L.* PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2010.
 21. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
 22. *Neal J.A., Rose N.J.* Further studies of coordination of ethylenediaminedisuccinic acid, an isomer of ethylenediaminetetraacetic acid. // Inorg. Chem. -1973. -**12**, № 6. -P. 1226–1232.

23. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
24. *Lanigan K.C., Pidosny K.* Reflectance FTIR spectroscopic analysis of metal complexation to EDTA and EDDS // *Vibration Spectroscopy*. - 2007. -№ 45. -P. 2–9.
25. *Анцишкина А.С., Садигов Г.Г., Позняк А.Л., Сергиенк В.С.* Кристаллическая структура кристаллогидрата [диаква-(этилендиаминтетраацетато)кальциата]три-(1,10-фенантролин)никеля $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии*. -2002. -47, № 1. -С. 43–53.
26. *Nesterova O.V., Petrusenko S.R., Kokozyay V.N. et al.* Heterometallic Ni/Zn amine complexes possessing extended 2D and 3D hydrogen-bonded networks prepared from zinc oxide // *Inorganica Chimica Acta*. -2005. -**358**. -P. 2725–2238.
27. *Polynova T.N., D.T. Bendes, Poray-Kosits M.A., Matynenko L.A.* Crystalline structure of nickel salt decahydrate of nickel ethylenediaminetetraacetate. *Russ. J. Structural Chem.* 1972. **13** (3): 738.
28. *Stevila V., Gulya A., Sová S., Gdanec M., Simonov J.* Synthesis and study of Co-Bi-heterometallic compounds based on ethylenediaminetetraacetic acid. The crystal and molecular structure of $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2][\text{Bi}(\mu\text{-Edta})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *J. Coord. Chem.* 2002. **28** (6): 602.
29. *Trunova E.K.* The regularities of the formation of the 3d-metal complexes with etylenediaminedisuccinic acid in aqueous solutions. *Ukr. Chem. J.* 2013. **79** (11): 4.
30. *Trunova E.K.* Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 2012). [in Ukrainian].
31. *Polyakova I.Ya., Poznyak A.L., Sergienko V.S.* The crystalline and molecular structure of four copper(II) ethylenediamine disuccinates – $[\text{Cu}_2(\text{RR,SS-Edds})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{RR,SS-Edds})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{SS-HEdds})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_3[\text{Cu}_2(\text{RR,SS-Edds})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Kristallografiya (Russ.)*. 2006. **53** (6): 1065.
32. *Bezrukavnikova I.M., Polynova T.N., Poray-Kosits M.A., Mitrofanova I.B., Mitrofanova N.D.,* Crystalline structure of calcium hexahydrate (S,S-ethylenediaminedisuccinatonicelate (II)). *J. Coord. Chem.* 1991. **17** (6): 770.
33. *Bezrukavnikova I.M., Polynova T.N., Mitrofanova N.D., Poray-Kosits M.A.* Crystalline structure of ethylene diamine disucciniconikelate dihydrate(II) pentaquatzinc. *J. Coord. Chem.* 1992. **18** (2): 150.
34. *Soldanova J., Pavelcik F., Majer J.* Magnesium ((S,S)-N,N'-ethylenediaminedisuccinato)-copper(II) heptahydrate. *Acta rystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. **3** (7): 921.
35. *Zasurskaya L.A., Polynova T.N., Pis'menskaya E.B., Poznyak A.L.* Barium bis(ethylene-

REFERENCES

- diaminodisuccinato-cobalt(III) heptahydrate. *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)*. 1997. **42**: 107.
16. Kanamori K., No K.I., Maeda H., Miyazaki K., Fukagawa M., Kumada J., Eguchi T., Okamoto K. Potassium (S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinato)-vanadium(III) monohydrate. *Inorg. Chem.* 1994. **33**: 5547.
17. Trunova E.K., Mazurenko E.A., Makotryk T.A., Rogovtsov A.A., Technological basis for the synthesis of biologically active complexone based on succinic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2001. (4): 28.
18. Bruker SADABS, SAINT, SHELXTL and SMART. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
19. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica. Section A*. 2008. **64**: 112.
20. Spek A.L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*. (Utrecht, The Netherlands: Utrecht University, 2010).
21. Liver E. *Electronic spectroscopy of inorganic compounds*. (Moscow: Mir, 1987). [in Russian].
22. Neal J.A., Rose N.J. Further studies of coordination of ethylenediaminedisuccinic acid, an isomer of ethylenediaminetetraacetic acid. *Inorg. Chem.* -1973. -**12**. (6): 1226.
23. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* (Canada, New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, 2009).
24. Lanigan K.C., Pidsosny K. Reflectance FTIR spectroscopy analysis of metal complexation to EDTA and EDDS. *Vibration Spectroscopy*. - 2007. (45): 2.
25. Antsishkina A.S., Sadikov G.G., Poznyak A.L., Sergienko V.S. The crystal structure of [diaqua-(ethylenediaminetetraacetate) calciate]tri-(1,10-phenanthroline) nickel crystalline hydrate $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Ca}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$. *Russian J. Inorg. Chem.* 2002. **47**. (1): 43.
26. Nesterova O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N., Skelton B.W., Bjernemose J.K., Raithby P.R. Heterometallic Ni/Zn amine complexes possessing extended 2D and 3D hydrogen-bonded networks prepared from zinc oxide. *Inorg. Chim. Acta*. 2005. **358**: 2725.

Поступила 21.06.2019