

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541,49

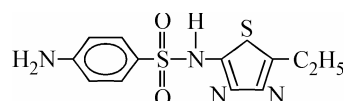
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $M(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}$)
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6](\text{Aet})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ © 2009 Э.Б. Миминошвили^{1*}, К.Э. Миминошвили¹, Л.А. Беридзе²¹Грузинский технический университет, Тбилиси²Тбилисский государственный медицинский университет

Статья поступила 4 марта 2008 г.

Проведен рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ вновь синтезированных соединений $M(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, где $M(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}$; $(\text{Aet})^- = (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)^-$, анион этазола (2-(пара-аминобензолсульфамидо)-5-этил-1,3,4-тиадиазола). Установлена изоструктурность рассматриваемых соединений. В третьем соединении Mg и Mn статистически замещают друг друга, и замещение осуществляется в любом соотношении этих металлов. Изучена структура кристаллов соединения $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6](\text{Aet})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $a = 17,160(2)$, $b = 14,115(1)$, $c = 15,130(2)$ Å, $\beta = 98,23(3)^\circ$, $P2_1/n$, $Z = 4$, $R(F) = 0,045$. Соединение построено комплексными гексааквакатионами $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, анионами $(\text{Aet})^-$ и пятью молекулами воды.

Ключевые слова: комплексные соединения, синтез, рентгеноструктурный анализ, Mn(II), Mg(II), этазол, сульфамиды.

Работа является продолжением исследований комплексных соединений, полученных в реакциях с использованием лекарственных препаратов в качестве лигандов. При изучении поведения сульфамидных препаратов в процессе комплексообразования синтезированы и исследованы этазолсодержащие координационные соединения с общей формулой $M(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, где $M(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Mg}, (\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})$; $(\text{Aet})^- = (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)^-$, анион этазола (2-(пара-аминобензолсульфамидо)-5-этил-1,3,4-тиадиазола):



Несмотря на наличие в этазоле трех донорных атомов (N, O, S) и потенциальную возможность по разному координироваться к атому металла в соединениях Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), исследованных ранее, он является внешнесферным анионом, а координационная сфера металла имеет разный состав: $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]$, $[\text{M}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]$, $[\text{M}(\text{en})_3]$ (где en — этилендиамин) [1–6].

Известно, что из структур $M(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, m-HВH = 3-гидроксибензоилгидразин) совместное координирование аниона SO_4^{2-} и молекулы m-HВH к металлу оказалось возможным только в соединении Mn(II), и обусловлено это природой самого атома марганца [7]. Известно также, что в соединении $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ аналогичный $(\text{Aet})^-$ анион $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3\text{S})^-$ координирован атомом азота аминной группы вместе с молекулами воды [8]. Поэтому не была исключена возможность координации Mn^{2+} ионом этазола в условиях синтеза в водном растворе.

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

Синтез соединений $M(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Для получения комплексных соединений металлов с этазолом к водному раствору сульфата соответствующего металла ($\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, где $M(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Mg}$) добавляли водный раствор натриевой соли этазола в молярном соотношении 1:2. Химический процесс можно выразить общим уравнением: $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}(\text{Aet}) \pm M(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (для синтеза соединения $\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ водные растворы сульфатов магния и марганца, взятые в молярном соотношении 0,5:0,5, смешивали заранее). Через несколько суток из растворов выделялись крупные бесцветные кристаллы разной формы.

Аналитические данные. $\text{Mg}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (I) $M_r = 789,183$: найдено, %: Mg 3,02, C 30,35, H 5,42, N 14,26. По составу соединения $\text{MgC}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{15}\text{S}_4$ (далее I), вычислено, %: Mg 3,08, C 30,44, H 5,62, N 14,20.

$\text{Mn}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (II) $M_r = 819,809$: найдено, %: Mn 6,62, C 29,52, H 5,68, N 14,15. По составу соединения $\text{MnC}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{15}\text{S}_4$ (далее II), вычислено %: Mn 6,70, C 29,30, H 5,41, N 13,67.

$\text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (III) $M_r = 804,495$: найдено, %: M 4,86, C 29,75, H 5,47, N 14,03. По составу соединения $\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{15}\text{S}_4$ (далее III), вычислено, %: M 4,92, C 29,86, H 5,51, N 13,93.

Спектральные данные. Анализ рентгеновских спектров (сняты на свежих изломах кристаллов с помощью растрового электронного микроскопа DSM-960 "Оптон", оборудованного рентгеновским микроанализатором "Линк") показал, что все соединения под влиянием электронного пучка заряжаются и частично расплавляются. Несмотря на это, без сомнения можно сказать, что: I содержит Mg и S, II — Mn и S, а III — Mg, Mn и S (качественный анализ проведен на разных участках несколько раз).

Рентгенофазовый анализ. РФА (проведен на автоматическом дифрактометре HZG-4, λCuK_α , β -фильтр, $2\theta/\theta$ непрерывная съемка, $2\theta = 10\text{--}44^\circ$) показал, что порошки полученных соединений не содержат исходных компонентов и являются новыми индивидуальными кристаллическими веществами. Состав для соединения $\text{Mn}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ доказан полным РСА. Результаты РФА указывают на изоструктурность соединений $\text{Mg}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Для большей достоверности образцы снимали методом $2\theta/\theta$ -сканирования (HZG-4, λCuK_α , β -фильтр, интервал сканирования $2\theta = 10\text{--}25^\circ$, шаг — $\Delta\theta = 0,05^\circ$, время 3 с). Результаты сканирования (HZG-4 обнаружена программой "MEAS_2" для выдачи интенсивности и автоматического вычисления межплоскостных расстояний d_{hkl}) подтверждали изоструктурность соединений I, II и III (табл. 1). Определенное отличие интенсивностей, видимо, связано с разным поглощением металлами Cu-излучения.

Кристаллографические данные для $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6](\text{Aet})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Валовый состав $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{15}\text{S}_4\text{Mn}$, формульный вес $M_r = 819,809$; симметрия моноклинная, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 17,160(2)$, $b = 14,115(1)$, $c = 15,130(2)$ Å, $\beta = 98,23(3)^\circ$, $V = 3626,9(7)$ Å³, $T = 293$ K, $Z = 4$, $D_{\text{выч}} = 1,50$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6,01$ см⁻¹. Набор экспериментальных данных получен на автоматическом дифрактометре SYNTEX P-1 (λMoK_α — 0,71069 Å, графитовый монохроматор). Метод съемки $\theta/2\theta$ -сканирование ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$). Из 3972 независимых отражений в уточнении использовали 3830 $I \geq 2\sigma(I)$. Модель структуры для неводородных атомов определена прямым статистическим методом, положения атомов водорода найдены из разностного синтеза. Уточнение структуры проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении тепловых колебаний неводородных атомов и в изотропном — для атомов H. Окончательное значение R-фактора 0,045. В расчетах использован комплекс программ SHELXTL [9]. Координаты и температурные факторы U_{eq} и U_{H} приведены в табл. 2.

Описание структуры. Соединение является ионным. Структура построена из кристаллографически независимых гексааквакомплексного катиона $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, двух анионов $(\text{Aet})^-$ и пяти молекул кристаллизационной воды (рис. 2). Координационный полиэдр марганца — слегка искаженный октаэдр. Найденные длины связей Mn—O(H_2O) меняются в пределах 2,158(2)—2,174(2) Å и характеризуют координацию атома Mn(II) молекулами воды геометриче-

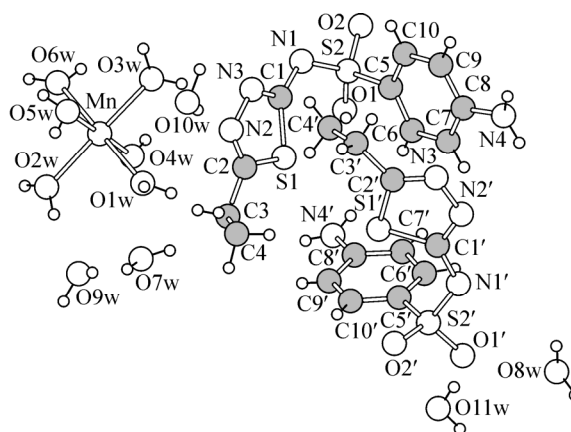
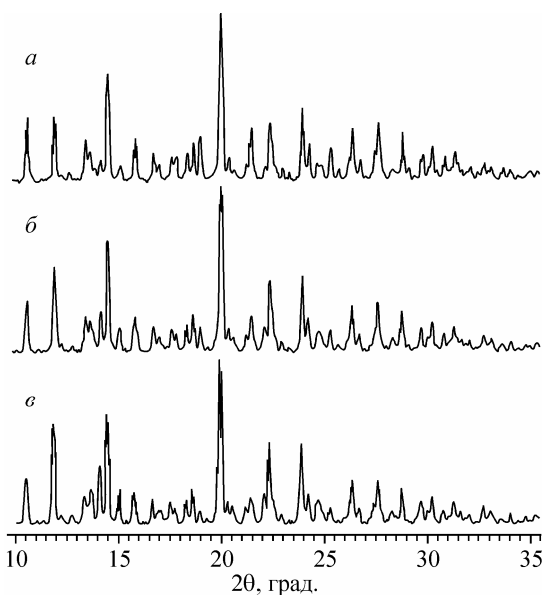


Рис. 1 (слева). Дифрактограммы: $\text{Mg}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Mn}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{MgMn}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (в)

Рис. 2 (справа). Обозначения атомов независимой части структуры $[\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{OH})_6](\text{Aet})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

ски сравнимо с ранее найденной в [10] для подобного гексааквакомплекса, там $\text{Mn}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 2,126(3)—2,176(5) Å. Линейные и угловые параметры катиона и анионов структуры приведены в табл. 3.

Анионы этазола образуются депротонированием группы —NH— и имеют сложную конфигурацию в форме "подковы", между собой расположены "карданообразно". Несмотря на интенсивное взаимодействие с содержащимися в соединении молекулами воды, в анионах в основном сохранены характерные для сульфамидов геометрические параметры. Например, четы-

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния d_{hkl} , Å и относительные интенсивности I/I_0^* в структурах $\text{M}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}$

№	$\text{Mg}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$		$\text{Mn}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$		$\text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$		№	$\text{Mg}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$		$\text{Mn}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$		$\text{Mn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{Aet})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	
	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0		d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
1	8,424	38	8,492	33	8,463	30	15	4,786	14	4,787	13	4,784	9
2	7,489	40	7,487	52	7,478	62	16	4,705	20	4,701	17	4,695	19
3	7,238	3	7,276	4	7,259	5	17	4,607	27	4,613	14	4,607	6
4	7,075	6	7,057	2	7,060	8	18	4,357	100	4,370	100	4,361	100
5	6,619	27	6,614	21	6,608	17	19	4,300	18	4,294	13	4,294	13
6	6,523	17	6,517	17	6,516	20	20	4,212	3	4,245	3	4,231	12
7	6,218	12	6,250	24	6,237	36	21	4,115	8	4,115	8	4,113	9
8	6,108	70	6,100	70	6,097	70	22	4,079	30	4,075	17	4,072	14
9	5,860	10	5,859	16	5,857	22	23	3,924	7	3,943	13	3,924	18
10	5,565	27	5,571	23	5,559	21	24	3,888	34	3,899	39	3,893	40
11	5,230	18	5,255	14	5,245	12	25	3,781	7	3,798	5	3,781	4
12	5,151	10	5,177	8	5,162	6	26	3,744	5	3,743	2	—	—
13	4,989	15	4,986	13	4,978	13	27	3,646	43	3,643	46	3,639	48
14	4,906	15	4,925	10	4,916	6	28	3,589	20	3,593	20	3,589	18

* Интенсивность приведена в 100-балльной системе.

Координаты ($\times 10^4$ для неводородных атомов и $\times 10^3$ для атомов H) и тепловые факторы атомов ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6](\text{Aet})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

АТОМ	x	y	z	U_{eq}	АТОМ	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{H}}$
Mn	1135(2)	256(2)	7738(2)	26(1)	C9'	2417(3)	5366(3)	2574(3)	31(3)
O(1w)	827(3)	1632(3)	8234(3)	41(3)	C10'	2048(3)	5997(3)	3079(3)	30(3)
O(2w)	2267(2)	403(3)	8563(3)	38(3)	H(11w)	73(3)	216(3)	786(4)	72(5)
O(3w)	-26(2)	124(3)	6966(3)	37(3)	H(21w)	56(3)	172(4)	874(4)	70(4)
O(4w)	1570(3)	1002(3)	6651(3)	43(3)	H(12w)	271(3)	8(4)	841(4)	71(3)
O(5w)	714(3)	-441(3)	8851(3)	39(3)	H(22w)	232(3)	93(4)	894(3)	76(3)
O(6w)	1448(3)	-1084(3)	7198(3)	37(2)	H(13w)	-32(3)	-43(3)	701(3)	73(4)
O(7w)	2308(2)	2708(3)	7549(3)	47(3)	H(23w)	-33(3)	61(3)	675(3)	76(4)
O(8w)	1098(3)	9745(4)	644(3)	49(3)	H(14w)	148(3)	90(3)	604(3)	72(4)
O(9w)	2386(3)	2150(4)	9468(3)	47(4)	H(24w)	176(3)	163(3)	682(3)	74(5)
O(10w)	871(3)	885(3)	5002(3)	49(5)	H(15w)	86(3)	-25(4)	945(4)	76(4)
O(11w)	826(3)	8917(4)	5259(3)	50(5)	H(25w)	90(3)	-102(4)	881(4)	73(5)
O1	1142(3)	2903(4)	334(3)	37(4)	H(16w)	182(3)	-154(4)	726(4)	73(4)
O2	67(3)	1860(4)	-270(3)	38(5)	H(26w)	125(3)	-100(4)	658(4)	73(5)
S1	1638(3)	2898(3)	2295(3)	26(2)	H(17w)	194(3)	296(4)	716(4)	82(6)
S2	448(2)	2388(3)	491(3)	29(1)	H(27w)	231(3)	269(4)	815(4)	78(4)
N1	609(2)	1644(3)	1282(3)	29(3)	H(18w)	99(3)	1,035(4)	87(3)	77(4)
N2	925(3)	1456(3)	2814(3)	31(3)	H(28w)	66(3)	937(4)	78(4)	79(4)
N3	1382(3)	1811(3)	3565(3)	27(4)	H(19w)	276(3)	239(4)	997(4)	78(5)
N4	-1928(3)	5204(4)	1216(4)	27(4)	H(29w)	198(3)	235(4)	977(3)	76(6)
C1	992(3)	1933(3)	2089(3)	30(3)	H(110w)	105(3)	112(4)	458(4)	79(5)
C2	1777(3)	2555(4)	3404(3)	27(3)	H(210w)	41(3)	53(4)	470(4)	78(6)
C3	2323(3)	3087(4)	4098(4)	34(3)	H(111w)	28(3)	881(4)	522(4)	75(6)
C4	1969(4)	3514(4)	4834(4)	36(4)	H(211w)	89(3)	952(4)	503(4)	75(5)
C5	-219(3)	3232(4)	783(3)	30(3)	H(14N)	-238(3)	503(3)	144(3)	64(5)
C6	-21(3)	4177(4)	893(3)	31(3)	H(24N)	-182(3)	584(3)	121(3)	63(4)
C7	-574(3)	4839(4)	1073(4)	30(4)	H(13)	264(3)	342(3)	387(3)	60(4)
C8	-1332(3)	4547(4)	1140(3)	29(3)	H(23)	259(3)	262(3)	436(3)	59(5)
C9	-1521(3)	3587(4)	1080(4)	31(3)	H(14)	156(3)	396(3)	462(3)	74(4)
C10	-965(3)	2922(4)	898(4)	32(3)	H(24)	231(3)	391(3)	526(3)	73(4)
O1'	1073(3)	8349(4)	2904(3)	32(3)	H(34)	178(3)	298(3)	519(3)	71(4)
O2'	1273(3)	7291(4)	4199(3)	35(5)	H(6)	44(3)	435(3)	84(3)	62(5)
S1'	260(3)	5342(3)	3651(3)	28(2)	H(7)	-46(3)	544(3)	107(3)	59(4)
S2'	967(3)	7404(3)	3256(3)	30(2)	H(9)	-204(3)	339(3)	119(3)	61(4)
N1'	55(3)	7199(3)	3047(3)	31(3)	H(10)	-110(3)	234(3)	81(3)	61(4)
N2'	-1022(3)	6231(3)	3162(3)	30(3)	H'(14N)	236(3)	461(3)	57(3)	62(5)
N3'	-1240(3)	5339(4)	3391(4)	29(3)	H'(24N)	299(3)	439(3)	136(3)	64(5)
N4'	2586(3)	4672(4)	1149(3)	29(3)	H'(13)	-117(3)	360(4)	367(4)	63(4)
C1'	-259(3)	6361(3)	3265(3)	31(3)	H'(23)	-75(3)	367(4)	449(4)	65(4)
C2'	-645(3)	4798(4)	3652(3)	30(2)	H'(14)	-32(3)	317(4)	291(4)	78(4)
C3'	-720(3)	3781(4)	3928(4)	34(3)	H'(24)	26(3)	327(4)	376(4)	77(4)
C4'	-238(4)	3139(4)	3468(4)	34(4)	H'(34)	-33(3)	249(4)	359(4)	76(4)
C5'	1453(3)	6583(3)	2667(3)	32(3)	H'(6)	81(3)	684(3)	149(3)	59(4)
C6'	1227(3)	6509(3)	1750(3)	30(3)	H'(7)	141(3)	584(3)	62(3)	61(4)
C7'	1595(3)	5876(3)	1245(3)	29(3)	H'(9)	278(3)	506(3)	281(3)	58(4)
C8'	2195(3)	5294(3)	1657(3)	29(3)	H'(10)	215(3)	605(3)	361(3)	57(5)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в структуре $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6](\text{Aet})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Mn—O(1w)	2,174(2)	O(1w)—Mn—O(2w)	87,6(2)	O(2w)—Mn—O(5w)	88,1(2)
Mn—O(2w)	2,163(3)	O(1w)—Mn—O(3w)	90,7(2)	O(2w)—Mn—O(6w)	92,9(2)
Mn—O(3w)	2,168(3)	O(1w)—Mn—O(4w)	87,4(1)	O(3w)—Mn—O(4w)	91,3(2)
Mn—O(4w)	2,173(3)	O(1w)—Mn—O(5w)	90,7(2)	O(3w)—Mn—O(5w)	89,8(2)
Mn—O(5w)	2,162(3)	O(1w)—Mn—O(6w)	177,8(2)	O(3w)—Mn—O(6w)	88,8(2)
Mn—O(6w)	2,158(2)	O(2w)—Mn—O(3w)	177,3(2)	O(4w)—Mn—O(5w)	177,9(2)
		O(2w)—Mn—O(4w)	90,7(2)	O(4w)—Mn—O(6w)	90,4(2)
				O(5w)—Mn—O(6w)	91,4(1)

Т а б л и ц а 4

Параметры водородных связей в структуре $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6](\text{Aet})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

D—H...A	$d(\text{D—H})$, Å	$d(\text{H...A})$, Å	$d(\text{D...A})$, Å	Угол (DHA), град.
O(4w)—H(24w)...O(7w)	0,966(4)	2,030(5)	2,959(2)	160(1)
O(2w)—H(22w)...O(9w)	0,934(5)	1,895(5)	2,814(2)	167(1)
O(7w)—H(27w)...O(9w)	0,909(6)	2,121(6)	2,993(3)	160,2(9)
O(4w)—H(14w)...O(10w)	0,926(5)	1,758(5)	2,614(3)	152(1)
O(1w)—H(21w)...O(2) ¹	0,955(6)	1,833(6)	2,780(3)	178(7)
O(9w)—H(29w)...O(1) ¹	0,930(6)	1,938(6)	2,864(3)	173(2)
O(5w)—H(15w)...O(8w) ²	0,944(6)	1,794(6)	2,711(3)	163(1)
O(11w)—H(111w)...O(10w) ³	0,942(5)	2,002(5)	2,896(3)	157,5(8)
O(11w)—H(211w)...O(10w) ⁴	0,931(5)	1,927(5)	2,807(2)	157(1)
O(3w)—H(23w)...O(1) ⁵	0,895(5)	2,061(5)	2,831(2)	143,4(9)
O(1w)—H(11w)...N(1) ⁵	0,936(5)	1,997(6)	2,816(3)	145,1(8)
O(7w)—H(17w)...N(2) ⁵	0,875(6)	1,950(5)	2,755(3)	152,3(9)
O(3w)—H(13w)...N(2) ⁶	0,938(5)	1,823(5)	2,759(2)	174(2)
O(9w)—H(19w)...O(2) ⁷	0,982(6)	1,938(6)	2,841(3)	151,8(8)
O(6w)—H(16w)...O(7w) ⁷	0,902(5)	1,824(5)	2,716(3)	169(1)
O(2w)—H(12w)...N(3) ⁸	0,943(5)	1,900(5)	2,814(3)	162,4(6)

Примечание. Операторы симметрических преобразований генерации эквивалентных положений атомов: ¹ $x, y, z+1$, ² $x, y-1, z+1$, ³ $-x, -y+1, -z+1$, ⁴ $x, y+1, z$, ⁵ $-x, -y+1, -z+1$, ⁶ $-x, -y, -z+1$, ⁷ $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$, ⁸ $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

ре атома (O(1), O(2), N(1), C(5)), окружающие атомы серы S(2) и S(2)', сохраняют вокруг них тетраэдрическую конфигурацию [11, 12], хотя угол O(1)S(2)O(2) увеличен по сравнению с тетраэдрическим углом на $\sim 5^\circ$ ($114,7(4)^\circ$ (Aet); $114,3(3)^\circ$ (Aet)'). Пяти- и шестичленные кольца имеют практически плоское строение. Двугранные углы между плоскостями бензольного и пиримидинового колец (угол ванны — Θ) равны: $91,29^\circ$ (Aet) и $91,68^\circ$ (Aet)'. Двугранные углы (угол *goш*-конформации — Φ) между C(5)S(2)N(1) и S(2)N(1)C(1) равны: $66,49^\circ$ (Aet) и $61,85^\circ$ (Aet)'. В целом в анионах этазола валентные линейные и угловые параметры в пределах погрешности хорошо согласуются с литературными данными [6].

Координированные и некоординированные молекулы воды в структуре образуют прочную трехмерную систему водородных связей типа OH...O и OH...N. Параметры, подтверждающие реальность водородных связей, приведены в табл. 4.

Проведенное исследование дает возможность высказать следующие соображения:

1) с металлами, имеющими сравнительно малые ионные радиусы — Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) — этазол не координируется в водном растворе. Возможно, координация осуществится к ионам с большим радиусом, например, Sr(II) или Ba(II);

2) в соединении $Mn_{0,5}Mg_{0,5}(Acet)_2 \cdot 11H_2O$ металлы Mg(II) и Mn(II) статистически замещают друг друга, образуя непрерывный ряд твердых растворов.

Статистическое замещение Mg и Mn известно и изучено для комплексных соединений их с дигидрами карбоновых кислот [13]. Аналогичное поведение этих металлов в координационных соединениях исследовалось авторами [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Соболев А.Н. и др. // Сообщения АН ГССР. – 1986. – **121**, № 1. – С. 85 – 88.
2. Швелашвили А.Е., Цкитишвили М.Г., Микадзе И.И. и др. // Известия АН ГССР. – 1986. – **12**, № 1. – С. 17 – 24.
3. Цкитишвили М.Г., Микадзе И.И., Чрелашвили М.В. и др. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. – Тбилиси: Мецниереба, 1987. – С. 110 – 119.
4. Швелашвили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К. и др. // Тез. докл. Нац. кристаллохим. конф. – Черноголовка: ИПХ РАН, 1998. – С. 228.
5. Shvelashvili A., Tskitishvili M., Kviciani M. et al. // Bulletin Georgian Acad. Sci. – 2001. – **163**, N 1. – С. 74 – 77.
6. Миминошвили Э.Б., Едиберидзе Д.А., Миминошвили К.Э., Зазашвили С.Р. // Georgian Engineering News. 1. – 2007. – С. 51 – 54.
7. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Зазашвили С.Р., Беридзе Л.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 347 – 352.
8. Gunderman B.J., Squattrito P.J., Dubey S.N. // Acta Crystallogr. – 1996. – **C52**. – P. 1131 – 1134.
9. Sheldrick G.M. User manual, Revision 4, Nicolet XRD Corporation, USA, 1983.
10. Leonard M.A., Squattrito P.J., Dubey S.N. // Acta Crystallogr. – 1999. – **C55**. – P. 35 – 39.
11. Sardone N., Bettinetti G., Sorreti M. // Ibid. – 1997. – **C53**. – P. 1295 – 1299.
12. Yu Y.-Y. // Ibid. – 2006. – **E62**. – P. o2308 – o2309.
13. Миминошвили Э.Б. Рентгеноструктурное исследование координационных соединений биометаллов(II) с гидрами карбоновых кислот, гуанидином и аминогуанидином, полученных химическим синтезом: Дис. ... докт. хим. наук. – Тбилиси: Изд-во ГТУ, 2003.
14. Jerzykiewicz L.B., Utko J., Sobota P. // Acta Crystallogr. – 1997. – **C53**. – P. 1393 – 1396.