

УДК 546.4+546.05+546.55+546.43+547.7+547.8+579.8

ФУРАНКАРБОКСИЛАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Gd³⁺ И Eu³⁺: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ВАРИАЦИИ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. М. А. Уварова¹ *, И. А. Луценко¹, М. А. Шмелев¹, О. Б. Беккер²,
М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, Россия

*e-mail: yak_marin@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Синтезирована серия полимерных комплексов Gd(III) и Eu(III) с 3-фуранкарбоновой (HFur) и 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислотами (HNfur), различающиеся составом и количеством со-лигандов, представленных молекулами растворителя (CH₃OH/C₂H₅OH/H₂O) – [Gd(Fur)₃(CH₃OH)(C₂H₅OH)]_n (I) [Gd(Nfur)₃(CH₃OH)₂]_n · CH₃CN (II), [Eu(Fur)₃(C₂H₅OH)]_n (III), [Eu(Nfur)₃(H₂O)₂]_n · 3CH₃CN (IV). По данным рентгеноструктурного анализа все комплексы представляют собой 1D-координационные полимеры, в которых катион лантаноида реализует КЧ 8 (LnO₈), формируя окружение в виде дважды наращенной треугольной призмы (I, II) или квадратной антипризмы (III, IV). Стабилизация надмолекулярных уровней полимеров происходит за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей между координированными молекулами растворителей и атомами O хелатно-связанных анионов кислоты, а также двух типов нековалентных взаимодействий C–H...O и N–O...π, которые вносят значительный вклад в дополнительную стабилизацию кристаллических упаковок. Биологические свойства комплексов I, II и IV изучены в отношении модельного непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis*.

Ключевые слова: комплексы редкоземельных элементов, гадолиний(III), европий(III), 3-фуранкарбоновая кислота, 5-нитро-2-фуранкарбоновая кислота, кристаллическая структура, координационные полимеры

DOI: 10.31857/S0132344X23600029, **EDN:** WATJKU

Изучение путей формирования и выделения координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) является активно развивающимся направлением, обусловленным привлекательными физико-химическими свойствами координационных производных лантаноидов, в частности люминесценцией, необычными магнитными характеристиками, например проявлением свойств молекулярных магнитов [1–5] или возможностью использования таких молекулярных архитектур в качестве прекурсоров для формирования пленок и покрытий на различных подложках [6]. Некоторые хелатные комплексы РЗЭ находят свое применение в медицине как контрастные агенты в магнитно-резонансной томографии (например, препараты гадолиния, самария), а также могут быть использованы в качестве веществ, обладающих антибактериальными свойствами [7–13]. Кроме того, ионы РЗЭ, например Nd³⁺, Sm³⁺ или Yb³⁺, используются для люминесцентной визуализации

in vivo благодаря их способности излучать в ближней инфракрасной области. Это свойство позволяет детектировать такие молекулы через биологическую ткань животного значительной толщины [14]. Действительно, подобные вещества, одновременно сочетающие выраженные люминесцентные (фосфоресцентные) свойства и биологическую активность, перспективны для применения в качестве биоактивных люминофоров не только для биовизуализации, но и для лечения, что на сегодняшний день является весьма актуальным направлением химико-биомедицинских исследований.

Ранее были изучены комплексы *d*-металлов с различными фуранкарбоновыми кислотами и N-донорными лигандами и установлена их биологическая активность *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *M. smegmatis* [15–20] и тестовой раковой линии SKOV3 (аденокарцинома яичника) [21], при этом комплексы Tb(III), Ho(III), La(III), и Eu(III), с 2-фуранкар-

боновой кислотой продемонстрировали перспективные люминесцентные свойства [22–28]. Однако в этой серии не оказалось соединений РЗЭ с другими фуранкарбоновыми кислотами (**HFur**, **HNfur**), что существенно усложняет отбор биоактивных содержащих РЗЭ соединений для дальнейших биомедицинских исследований, а возможно, применений их на практике.

Цель настоящего исследования – разработка методик синтеза комплексов гадолиния(III) и европия(III) с анионами Fur^- и Nfur^- , установление их строения и изучение биологических свойств *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *M. smegmatis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили на воздухе с использованием растворителей без дополнительной очистки: ацетонитрил (“ос. ч.”, Химмед), этанол, метанол. Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: **HFur** (98%, Acros), **HNfur** (98%, Acros), ацетат гадолиния гидрат (Acros), ацетат европия гидрат (Acros). Элементный анализ выполняли на автоматическом С,Н,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{-1} .

Биологическая активность определена в тест-системе *M. smegmatis mc² 155* методом бумажных дисков. Фиксировалась величина зоны подавления роста штамма, засеянного газонном на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смывые с чашек Петри со средой Триптон-соевый агар М-290 (Himedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco Powder 5 г/л (Oxoid), Peptone special 5 г/л (Oxoid), NaCl 5 г/л, Tween-80) при 37°C до среднелогарифмической фазы роста при оптической плотности $\text{OD}_{600} = 1.5$ смешивали с расплавленной агаризованной средой М-290, в соотношении 1 : 9 : 10 (культура : Lemco-TW : М-290). Культуру инкубировали в течение 24 ч при 37°C. МИК (минимальной ингибирующей концентрацией) считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста минимальна.

Синтез $[\text{Gd}(\text{Fur})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_n$ (I). Навеску **HFur** (0.22 г, 2 ммоль) добавляли к раствору $\text{Gd}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 г, 0.4 ммоль) в 10 мл метанола и перемешивали в течение часа при 60°C. К полученному раствору добавляли 5 мл этанола и выдерживали 2 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отделяли от

маточного раствора декантацией. Выход I 0.17 г (78%).

Найдено, %:	C 38.19;	H 3.41.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_{11}\text{Gd}$		
вычислено, %:	C 38.02;	H 3.36.

ИК (НПВО; ν , см^{-1}): 3147 сл, 2970 сл, 1667 ср, 1557 с, 1508 с, 1424 с, 1368 с, 1306 ср, 1181 ср, 1073 сл, 920 сл, 890 ср, 778 с, 676 сл, 614 ср, 549 ср, 463 с.

Синтез $[\text{Gd}(\text{Nfur})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (II). Навеску **HNfur** (0.3 г, 2 ммоль) добавляли к раствору $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 г, 0.4 ммоль) в 10 мл метанола и перемешивали в течение часа при 60°C. К полученному раствору добавляли 5 мл ацетонитрила и выдерживали 2 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией. Выход II 0.18 г (80%).

Найдено, %:	C 31.43;	H 2.44;	N 7.58.
Для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{Gd}$			
вычислено, %:	C 31.27;	H 2.21;	N 7.68.

ИК (НПВО; ν , см^{-1}): 3129 сл, 2971 ср, 1677 ср, 1595 с, 1569 с, 1530 с, 1486 ср, 1409 с, 1335 с, 1212 ср, 1085 сл, 1041 ср, 1022 ср, 960 сл, 879 сл, 836 сл, 779 с, 737 ср, 593 сл, 516 сл, 485 с, 421 ср.

Синтез $[\text{Eu}(\text{Fur})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_n$ (III). Навеску **HFur** (0.22 г, 2 ммоль) добавляли к раствору $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 г, 0.4 ммоль) в 10 мл метанола и перемешивали в течение часа при 60°C. К полученному раствору добавляли 5 мл этанола и выдерживали 2 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией. Выход III 0.2 г (87%).

Найдено, %:	C 39.34;	H 3.44.
Для $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Eu}$		
вычислено, %:	C 39.53;	H 3.67.

ИК (НПВО, ν , см^{-1}): 3370 сл, 3058 сл, 1605 с, 1558 с, 1543 с, 1477 с, 1415 с, 1400 с, 1367 с, 1220 ср, 1192 ср, 1140 сл, 1078 сл, 1043 сл, 1009 ср, 883 сл, 848 ср, 814 ср, 781 с, 754 с, 725 с, 668 сл, 616 ср, 596 ср, 546 сл, 459 с.

Синтез $[\text{Eu}(\text{Nfur})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (IV). Навеску **HNfur** (0.3 г, 2 ммоль) добавляли к раствору $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 г, 0.4 ммоль) в 10 мл метанола и перемешивали в течение часа при 60°C. К полученному раствору добавляли 5 мл ацетонитрила и выдерживали 7 сут при комнатной температуре. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отделяли

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–IV

Параметры	Значение			
	I	II	III	IV
Эмпирическая формула	C ₁₈ H ₁₉ O ₁₁ Gd	C ₁₉ H ₁₇ N ₄ O ₁₇ Gd	C ₁₉ H ₂₁ O ₁₁ Eu	C ₂₁ H ₁₉ N ₆ O ₁₇ Eu
<i>M</i>	568.58	730.61	577.32	779.38
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.6981(11)	12.941(2)	9.568(7)	9.7002(3)
<i>b</i> , Å	9.7221(11)	9.5419(14)	9.613(6)	10.7733(3)
<i>c</i> , Å	11.1393(13)	22.345(3)	11.356(9)	14.4037(4)
α , град	87.654(4)	90	83.49(3)	98.574(2)
β , град	83.242(4)	104.179(5)	89.58(3)	93.192(2)
γ , град	76.332(4)	90	76.56(2)	93.622(2)
<i>V</i> , Å ³	1013.4(2)	2675.2(7)	1009.1(13)	1482.20(7)
<i>Z</i>	2	4	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1.863	1.814	1.900	1.746
μ (MoK α), см ⁻¹	3.331	2.566	3.169	2.203
2 θ _{max} , deg	24.712	24.406	24.711	25.998
<i>F</i> (000)	558	1436	572	772
Количество отражений	6919	11920	5401	27086
Независимых отражений	3425	4373	3346	5806
<i>R</i> _{int}	0.0467	0.0866	0.0550	0.0501
Наблюдаемые отражения с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3068	2940	3123	5361
GOOF	1.090	1.031	1.078	1.058
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0544, 0.1430	0.0587, 0.1410	0.0618, 0.1571	0.0278, 0.0633
$\Delta\rho$ _{max} , ρ _{min} , e/Å ³	3.444/–2.172	1.172/–1.910	4.372/–3.577	1.268/–0.850

от маточного раствора декантацией. Выход III 0.2 г (84%).

Найдено, %: C 32.26; H 2.14; N 10.98.

Для C₂₁H₁₉N₆O₁₇Eu

вычислено, %: C 32.36; H 2.46; N 10.78.

ИК (НПВО, ν , см⁻¹): 3404 ср, 3032 ср, 2969 ср, 1671 ср, 1597 с, 1561 с, 1566 с, 1535 с, 1488 ср, 1465 сл, 1410 с, 1331 с, 1210 ср, 1085 ср, 1061 ср, 1041 ср, 1022 ср, 991 сл, 877 сл, 860 сл, 836 сл, 778 с, 731 ср, 590 сл, 485 с, 418 ср.

РСА соединений I–IV проводили на дифрактометре Bruker ApexII (MoK α , λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Введе-

на полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [29]. Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [30] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [31] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”. Геометрия полиэдров атомов металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [32]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения соединений I–IV приведены в табл. 1.

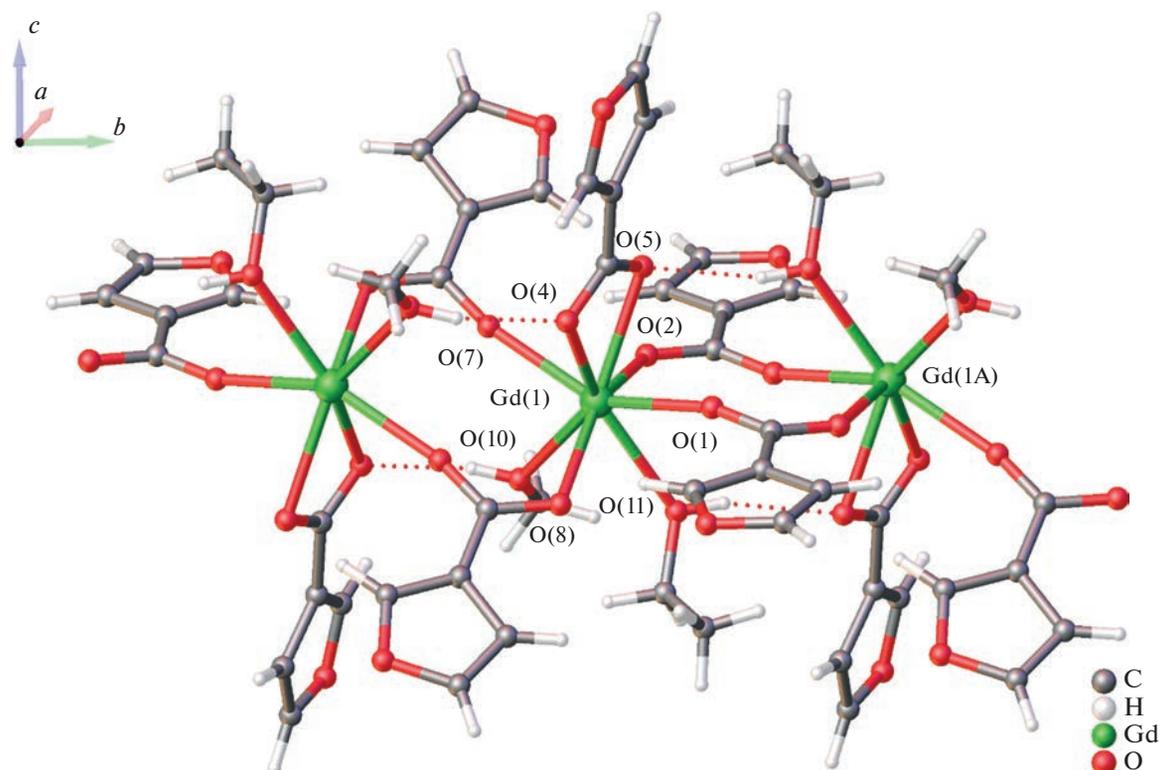


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи I. Пунктирными линиями показана система водородных связей.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2232748 (I), 2232749 (II), 2232751 (III) и 2232750 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе обменной реакции водного ацетата гадолиния с 3 молями HFur в метаноле при 60°C в течение 30 мин происходит полный обмен анионов и образование мелкокристаллической фазы, перекристаллизация которой из смеси этанол–метанол (1 : 1) приводит к образованию монокристаллов $[\text{Gd}(\text{Fur})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_n$ (I), пригодных для РСА. Взаимодействие HNfur с водным ацетатом гадолиния в метаноле в аналогичных условиях с добавлением ацетонитрила приводит к формированию $[\text{Gd}(\text{Nfur})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (II), являющийся, как и I, 1D-координационным полимером. Аналогичные реакции для водного ацетата европия в тех же условиях приводят к полимерным комплексам $[\text{Eu}(\text{Fur})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_n$ (III), $[\text{Eu}(\text{Nfur})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (IV). Таким образом, вариации с растворителями показали, что катионы Gd^{3+} способны координировать одновременно молекулы спиртов – метанола и этанола (I)/метанола (II), тогда как в равных синтетических условиях кати-

оны Eu^{3+} склонны к формированию связей с молекулами этанола (III) или воды (IV).

Комплексы I и III кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с центром инверсии между ионами Ln(1) и Ln(1A). Ионы РЗЭ в структурах I (рис. 1) и III координируют четыре мостиковых аниона Fur⁻, что приводит к формированию линейных полимерных цепей схожего строения, направленных вдоль оси *b*. Каждый ион лантаноида, дополнительно координирует один хелатно-связанный анион Fur⁻ и две молекулы растворителя, достраивая свое окружение до дважды наращенной треугольной призмы в случае иона Gd^{3+} (рис. 2а, GdO_8 , $\text{CShM} = 1.700$ [32]) или до квадратной антипризмы в случае иона Eu^{3+} (рис. 2в, EuO_8 , $\text{CShM} = 1.682$). При переходе от Gd^{3+} к Eu^{3+} в составе комплексов I и III наблюдается незначительное увеличение длин связей Ln–O, а также сокращение расстояний Ln...Ln в структуре полимерной цепи (табл. 2). Интересно отметить, что среди представленных комплексов в III наблюдаются самые короткие связи между Eu^{3+} и молекулами растворителя – этанолом (2.282(6), 2.368(6) Å; табл. 2). По данным Кембриджского банка структурных данных (КБСД), аналогичные соединения I и III лантаноидов были получены

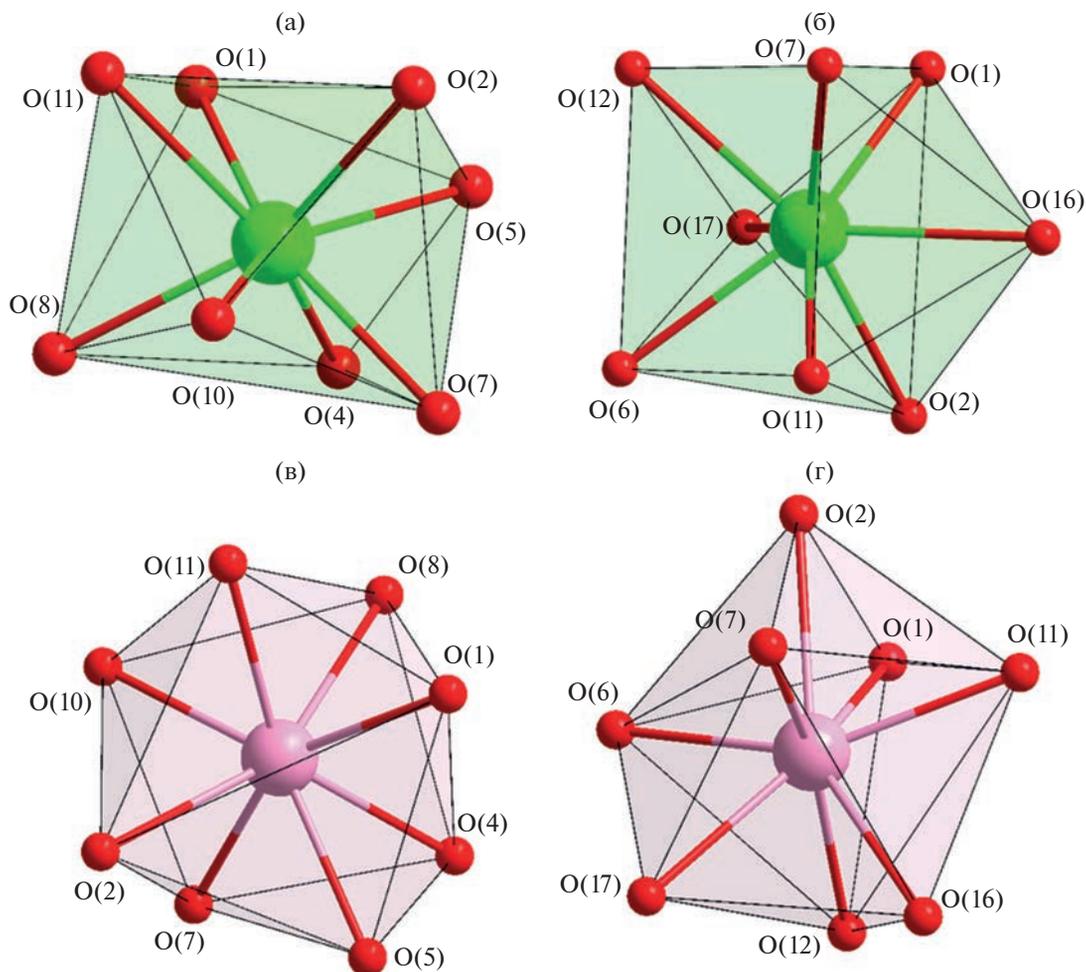


Рис. 2. Полиэдры ионов РЗЭ (Gd – зеленый, Eu – розовый) в структурах комплексов I (а), II (б), III (в), IV (г).

ранее для анионов бензойной [33, 34] и 3-нитробензойной [35] кислот.

Для комплексов Eu(III) и Gd(III) с анионами Nfur⁻ в идентичных условиях были получены соединения II и IV различного строения. Так, комплекс II (рис. 3) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ с центром инверсии между ионами Gd(1) и Gd(1A). Каждый ион Gd³⁺ координирует шесть Nfur-анионов с форми-

рованием полимерной цепи, направленной вдоль оси b . Ионы Gd³⁺ в структуре полимерной цепи достраивают свое окружение до дважды наращенной треугольной призмы (рис. 2б, GdO₈, CShM = 0.749) за счет координации атомов O двух молекул MeOH. По данным КБСД описано несколько аналогичных II по строению комплексов с анионами 4-пиридинкарбоновой [36], 3,5-динитробензойной [37] и трихлоруксусной [38] кислот.

Таблица 2. Основные длины связей (Å) для соединений I–IV

Длина связи, Å	I	II	III	IV
	Gd		Eu	
Ln–O (Fur)	2.321(6)–2.497(6)	2.299(7)–2.394(6)	2.265(5)–2.526(6)	2.311(2)–2.527(2)
Ln–O (solv)	2.465(6), 2.494(6)	2.467(7), 2.524(7)	2.282(6), 2.368(6)	2.423(2), 2.437(2)
Ln...Ln	4.642(1), 5.114(1)	4.457(1), 5.099(1)	4.560(3), 5.070(3)	4.903(1), 4.913(1)

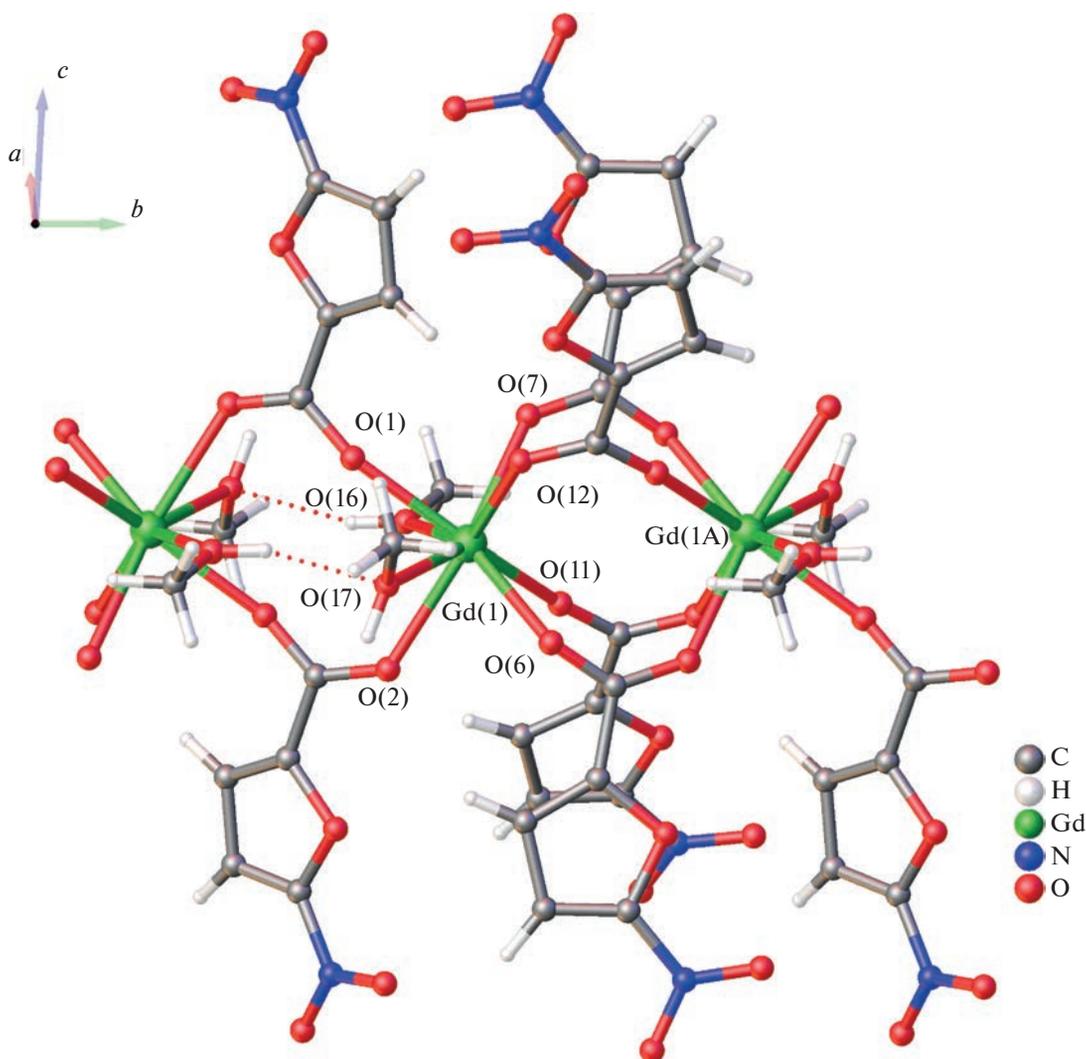


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи II. Пунктирными линиями показана система водородных связей. Сольватные молекулы не показаны.

Комплекс IV кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с центром инверсии между ионами Eu(1) и Eu(1A). В отличие от соединения II, где каждый анион Nfu^- выполнял мостиковую функцию, полимерная цепь IV образована за счет двух мостиковых анионов Nfu^- , а третий – хелатно координирован к иону металла (рис. 4). Катион Eu^{3+} достраивает свое окружение до квадратной антипризмы за счет координации двух молекул воды (рис. 2г, EuO_8 , $CShM = 2.066$). Основные длины связей для комплексов II и IV представлены в табл. 2. Отличительными особенностями аквакомплекса IV являются увеличенные расстояния $Eu...Eu$ (4.903(1), 4.913(1) Å; табл. 2) среди обсуждаемых соединений.

В упаковке комплексов I–IV наблюдается дополнительная стабилизация полимерной цепи за счет образования водородных связей между координированными молекулами растворителей и атомами O хелатно-связанного аниона кислоты (табл. 3). Также наблюдается формирование нековалентных взаимодействий $C-H...O$, что приводит к стабилизации супрамолекулярного полимерного слоя (табл. 3). Использование анионов 5-нитро-2-фурancarбоновой кислоты в случае комплексов II и IV приводит к формированию дополнительных нековалентных взаимодействий $N-O...π$ (табл. 4), которые вносят значительный вклад в стабилизацию кристаллических упаковок полученных комплексов. Сольватные молекулы ацетонитрила встраиваются в кристаллическую решетку ком-

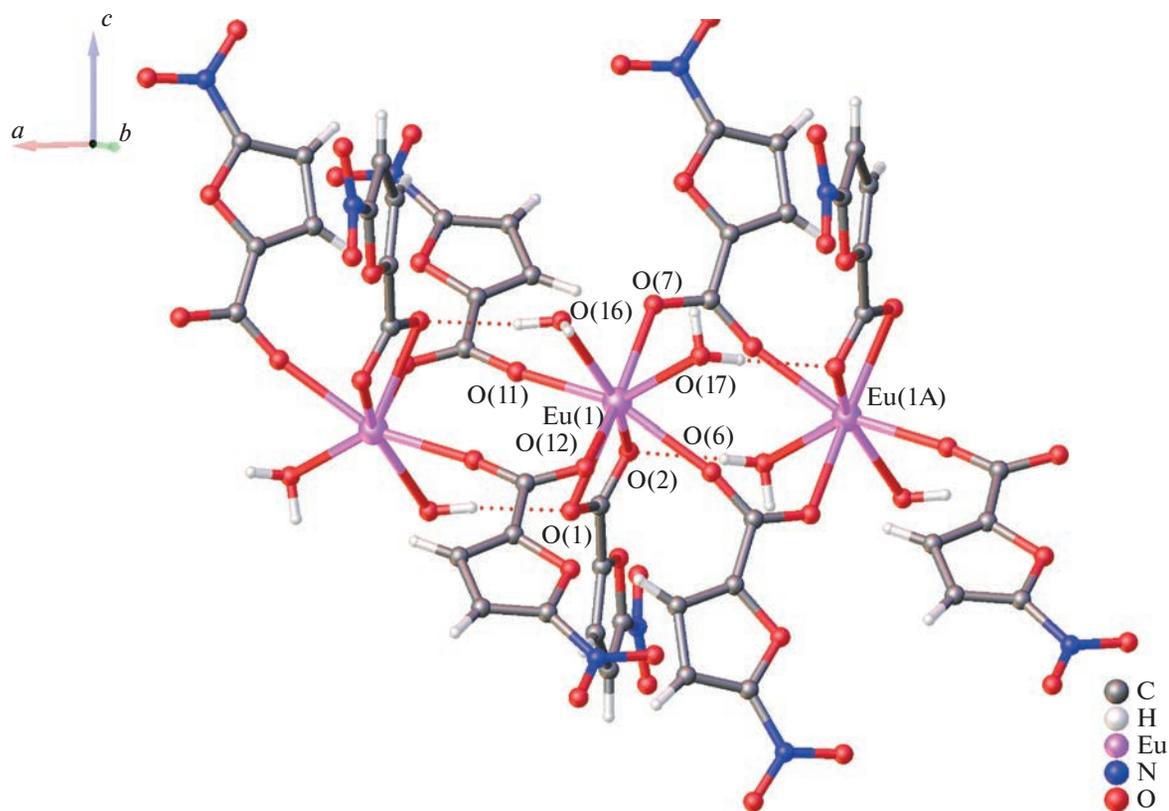


Рис. 4. Фрагмент полимерной цепи IV. Пунктирными линиями показана система водородных связей. Сольватные молекулы не показаны.

плексов II и IV за счет взаимодействий C–H...N и C–H...O (табл. 3).

Антибактериальная активность I, II и IV была определена в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*. (Соединение III является изоструктурным аналогом I, поэтому не исследовалось на биологическую активность.) Известно, что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам связана с низкой проницаемостью микобактериальной клеточной стенки, с ее необычной структурой. *M. smegmatis* являются быстрорастущими непатогенными бактериями и поэтому используются в качестве модельного организма для медленно растущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для первичного скрининга противотуберкулезных препаратов. Как следует из данных табл. 5 комплексы I, II и IV (МИК > 1000 нмоль/диск) малоактивны по сравнению с веществами-сравнения изониазидом (INH) и рифампицином (Rif), в отличие от индивидуальных фуранкарбоновых кислот, у которых значения МИК достоверно выше чем у комплексов, что говорит о снижении биоэффективности веществ по отношению к штамму микобактерии при комплексообразовании. В то же время, нами было установлено [14–20], что комплексы

переходных металлов (меди(II), цинка(II), кобальта(II, III), никеля(II), железа(II)) с фуруат-анионами проявляют биологическую активность в отношении *M. smegmatis*, которая значительно возрастает при введении в комплекс N-донорных лигандов, в частности 1,10-фенантролина или 2,2'-бипиридина. Возможно, получение аддуктов обсуждаемых комплексов и, как следствие, перевод полимеров в молекулярные соединения позволит повысить биологическую доступность вещества для клеток микобактерий.

Таким образом, синтезированы четыре 1D-координационных полимера гадолиния(III) и европия(III), в которых катионы лантаноида связаны мостиковыми фуруат-анионами. При этом стабилизация надмолекулярного уровня происходит благодаря многочисленным водородным связям и нековалентным взаимодействиям, объединяющим координационно связанные цепи в единый полимерный мотив. Исследование биологических свойств комплексов показало невысокую биоактивность в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в кристаллических упаковках I–IV

D–H...A	Расстояние, Å				Угол D–H...A, град
	D–H	код симметрии	H...A	D...A	
I					
O(10)–H(10)...O(4)	0.84	$1-x, 1-y, 1-z$	1.92	2.751(8)	169
O(11)–H(11)...O(1)	0.84	$1-x, 2-y, 1-z$	2.55	3.085(9)	123
C(3)–H(3)...O(8)	0.95	$1-x, 1-y, 1-z$	2.39	3.241(12)	149
C(9)–H(9)...O(3)	0.95	$x, y, 1+z$	2.55	3.407(13)	150
C(13)–H(13)...O(2)	0.95	$1-x, 2-y, 1-z$	2.54	3.350(11)	144
C(16)–H(16B)...O(11)	0.98		2.57	3.169(14)	119
II					
O(16)–H(16)...O(1)	0.853(16)	$1-x, -y, 1-z$	2.36(7)	2.911(10)	123(7)
O(17)–H(17)...N(4)	0.87(4)		1.98(4)	2.813(13)	161(5)
C(3)–H(3)...O(12)	0.93	$1-x, 1-y, 1-z$	2.47	3.323(12)	153
C(4)–H(4)...O(4)	0.93	$2-x, 1/2+y, 3/2-z$	2.50	3.423(14)	169
C(9)–H(9)...O(4)	0.93	$1-x, -y, 1-z$	2.47	3.176(14)	133
C(14)–H(14)...O(10)	0.93	$-x, -1/2+y, 1/2-z$	2.56	3.400(14)	151
C(19)–H(19B)...O(14)	0.96	$-x, -1/2+y, 1/2-z$	2.56	3.345(17)	144
C(19)–H(19C)...O(9)	0.96	$x, -1+y, z$	2.44	3.135(17)	129
III					
O(10)–H(10)...O(4)	0.84	$1-x, 2-y, 1-z$	2.07	2.822(8)	148
O(11)–H(11)...O(5)	0.84	$1-x, 1-y, 1-z$	1.90	2.689(8)	156
C(3)–H(3)...O(8)	0.95	$1-x, 2-y, 1-z$	2.38	3.171(11)	141
C(9)–H(9)...O(9)	0.95	$x, y, 1+z$	2.46	3.346(14)	155
C(15)–H(15)...O(2)	0.95	$1-x, 1-y, 1-z$	2.40	3.251(11)	149
C(16)–H(16B)...O(11)	0.99		2.55	3.094(11)	114
C(17)–H(17B)...O(2)	0.98	$1-x, 1-y, 1-z$	2.50	3.140(12)	123
C(18)–H(18)...O(9)	0.99	$-1+x, y, z$	2.59	3.574(13)	170
C(18)–H(18B)...O(10)	0.99		2.50	3.072(12)	116
IV					
O(16)–H(16A)...O(1)	0.85	$1-x, 1-y, 1-z$	2.07	2.822(8)	148
O(16)–H(16B)...N(7S)	0.85		1.90	2.689(8)	156
O(17)–H(17A)...N(4S)	0.85		2.38	3.171(11)	141
O(17)–H(17A)...O(2)	0.93	$-x, -y, 1-z$	2.46	3.346(14)	155
C(4)–H(4)...O(5)	0.96	$-x, -y, -z$	2.40	3.251(11)	149
C(3S)–H(3SA)...O(8)	0.93	$-x, 1-y, 1-z$	2.55	3.094(11)	114
C(8)–H(8)...O(12)	0.93	$1-x, 1-y, 1-z$	2.50	3.140(12)	123
C(9)–H(9)...N(1S)	0.93	$1-x, 1-y, 1-z$	2.59	3.574(13)	170
C(13)–H(13)...O(7)	0.93	$-x, 1-y, 1-z$	2.50	3.072(12)	116
C(14)–H(14)...O(4)	0.93	$-x, -y, 1-z$			

Таблица 4. Взаимодействия N–O...π в кристаллических упаковках II, IV

Взаимодействие	O–Cg, Å	Код симметрии	Угол N–O...Cg, град*
II			
N(1)–O(5)...π(Fur)	3.465(10)	1 + x, 1/2 – y, 1/2 + z	114.7(6)
N(2)–O(9)...π(Fur)	3.385(10)	1 – x, 1 – y, 1 – z	128.7(7)
N(3)–O(14)...π(Fur)	3.510(10)	–x, 1 – y, 1 – z	71.7(6)
IV			
N(1)–O(4)...π(Fur)	3.208(3)	x, –1 + y, z	105.0(2)
N(2)–O(9)...π(Fur)	3.341(3)	–x, 1 – y, –z	105.64(19)
N(3)–O(15)...π(Fur)	3.227(3)	1 – x, –y, 1 – z	116.9(2)

* Cg – центры ароматических колец.

Таблица 5. Результаты антибактериальной активности в отношении *M. smegmatis*

Соединение	МИК, нмоль/диск	Зона ингибирования, мм		Литература
	24 ч	24 ч	120 ч	
I	2000	6.0 ± 0.5*		
II	1500	6.0 ± 0.5*		
IV	2000	6.6 ± 0.5*	6.1 ± 0.5*	
[Cu(Fur) ₂ (CH ₃ CN)]	280	6.5 ± 0.5*		[21]
[Cu(Nfur) ₂ (H ₂ O) ₂]	1248	6.0 ± 0.5*		[39]
[Cu(Fur) ₂ (Phen)]	4	7 ± 0.5*	7 ± 0.5*	[15]
[Zn(Fur) ₂ (Bpy)]	92	6.5 ± 0.5	6.5 ± 0.5	[16]
Hfur	55	7 ± 0.5*	6 ± 0.5*	
Hnfur	1000	6.2 ± 0.5*		
INH	730	7.0 ± 0.5	6.5* ± 0.5	
Rif	6	6.5 ± 0.5	6.5 ± 0.5	

* Зона ингибирования роста культуры бактерий, изначально возникшая после нескольких часов роста, начинает зарастать по всей поверхности зоны; пустые строчки означают, что зона ингибирования роста отсутствует.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, ИК-спектроскопия и C,H,N,S-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sessoli R., Powell A.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 2328.
- Layfield R.A., Murugesu M. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism.* Wiley-VCH, 2015.
- Molecular Magnetic Materials* / Eds. Sieklucka B., Pinkowicz D. Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH, 2017.
- Kiskin M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Eremenko I.L. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 85.
- Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Гоголева Н.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 8. С. 1544 (Shmelev M.A., Voronina Y.K., Gogoleva N.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 1544). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2934-0>
- Binnemans K. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 4283.
- Zhen-Feng Chen, Ming-Xiong Tan, Yan-Cheng Liu et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2011. V. 105. P. 426.
- Kaczmarek M.T., Zabiszak M., Nowak M., Jastrzab R. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 370. P. 42.
- Guan Q.-L., Xing Y.-H., Liu J. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2013. V. 128. P. 57.
- Rashid H.U., Martines M.A.U., Jorge J. et al. // *Bioorgan. Med. Chem.* 2016. V. 4. P. 5663.
- Bombieri G., Artali R., Mason S.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 470. P. 433.

12. Babic A., Vorobiev V., Hayaphoummine C. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 1348.
13. Phukan B., Mukherjee C., Varshney R. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 135.
14. Zhang T., Zhu X., Wong W.-K. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 739.
15. Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366 (Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 411).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>
16. Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715 (Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 787).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420120040>
17. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837.
18. Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 3. С. 463 (Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Koshenskova K.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 463).
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3109-3>
19. Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115241.
20. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 5173.
21. Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенкова К.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 2. С. 83 (Lutsenko I.A., Nikiforova M.E., Koshenskova K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 881).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421350013>
22. Bartolomé E., Bartolomé J., Arauz A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 22. P. 5038.
23. Li X., Jin L., Lu S., Zhang J. // J. Mol. Struct. 2002. V. 604. P. 65.
24. Bartolomé E., Bartolomé J., Arauzo A. et al. // J. Mat. Chem. 2018. V. 19. 5286.
25. Li X., Zheng X., Jin L., Zhang J. // J. Mol. Struct. 2001. V. 559. P. 341.
26. Bartolomé E., Bartolomé J., Melnic S. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 42. P. 10153.
27. Уварова М.А., Луценко И.А., Никифорова М.Е. и др. Коорд. химия. 2022. № 8. С. 451 (Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Nikiforova M.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 457).
<https://doi.org/10.1134/S1070328422080073>
28. Li Xia, Bel'skii V.K., Dement'ev A.I., Medvedev Yu.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. P. 386.
29. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
31. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
32. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
33. Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. V. 2003. P. 149.
34. Singh U.P., Kumar R., Upreti S. // J. Mol. Struct. 2007. V. 831. P. 97.
35. Liu B.X., Chen G.H., Zhang L.J. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. 2263.
36. Sharma S., Yawer M., Kariem M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 7. P. 469.
37. Arici C., Ülkü, D., Tahir M. N. et al. // Acta Crystallogr. C. 1999. V. 55. P. 198.
38. Kepert C.J. Wei-Min L., Junk P.C. et al. // Austr. J. Chem. 1999. V. 52. P. 459.
39. Кошенкова К.А., Луценко И.А., Нелюбина Ю.В., Примаков П.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1398 (Koshenskova K.A., Lutsenko I.A., Nelyubina Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 2. P. 1545).
<https://doi.org/10.1134/S003602362270005X>