

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737:546.733

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕНТАГИДРАТА
ДИ[БИС(ИМИНОДИАЦЕТАТО)КОБАЛЬТАТА(III)] СТРОНЦИЯ,
 $Sr[\text{цис}(\text{N})\text{-Co}(\text{Ida})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

© 2012 г. И. Н. Полякова, А. Л. Позняк*, В. С. Сергиенко

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

E-mail: polyakova@igic.ras.ru

* Институт физики НАН Беларуси, Минск

Поступила в редакцию 16.06.2011 г.

Проведен синтез и определена кристаллическая структура $Sr[\text{цис}(\text{N})\text{-Co}(\text{Ida})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I). Кристаллы построены из комплексных анионов $[\text{Co}(\text{Ida})_2]^-$, гидратированных катионов $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ и молекул кристаллизационной воды. Два независимых аниона расположены на поворотной оси 2 и близки по строению. Искривленную октаэдрическую координацию атомов Co^{3+} образуют два атома N и четыре атома O двух лигандов Ida^{2-} ($\text{Co}\text{-N}$ 1.932(3) и 1.940(3), $\text{Co}\text{-O}$ 1.879–1.899(3) Å). Катионы $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ неупорядоченно занимают половину позиций вблизи центров инверсии. В окружение атома Sr^{2+} помимо трех молекул воды входят пять атомов O пяти лигандов Ida^{2-} ($\text{Sr}\text{-O}$ 2.487(3)–2.889(5) Å). Из-за разупорядочения катионов $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ функция лигандов Ida^{2-} в структуре изменяется от тридентатно-хелатной до пентадентатной хелатно-мостиковой. Связи $\text{Sr}\text{-O}$ и водородные связи объединяют структурные элементы в трехмерный каркас. Проведено сравнение строения I и родственного соединения $Sr[\text{CoEdta}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (II). Показано, что важную роль в различии упаковок I и II играют Н-связи $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ в I, соединяющие комплексные анионы $[\text{Co}(\text{Ida})_2]^-$ в плотные цепочки.

ВВЕДЕНИЕ

Моноаминополикарбоновые кислоты (иминодиуксусная H_2Ida , нитрилотриуксусная и их производные с удлинёнными карбоксилатными цепочками) образуют октаэдрические комплексы состава $[\text{ML}_2]^{n-}$, в которых в координацию металла входят по одному атому N и по два атома O двух молекул L. Для таких комплексов возможна геометрическая изомерия, однако только простейший из лигандов – H_2Ida – образует устойчивые комплексы как *транс*(N)-, так и *цис*(N)-типа. В литературе описаны структуры примерно полутора десятков соединений, содержащих комплексы *цис*- $[\text{M}(\text{Ida})_2]^{n-}$ с разными металлами–комплексобразователями [1]. Эти комплексы близки по строению, но их сочетание с разными внешнесферными катионами приводит к широкому разнообразию архитектуры кристаллов. Близкими структурными аналогами *цис*-комплексов $[\text{M}(\text{Ida})_2]^{n-}$ являются этилендиаминтетраацетаты $[\text{MEDta}]^{n-}$, в которых *цис*-расположение иминодиацетатных фрагментов фиксировано этиленовым мостиком между атомами азота. В настоящей работе определена кристаллическая структура $Sr[\text{цис}\text{-Co}(\text{Ida})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I). Структура родственного соединения $Sr[\text{CoEdta}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (II) изучена ранее [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексные анионы $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Ida})_2]^-$ получены по известной методике [3, 4] окислением двухвалентного кобальта в водном растворе, содержащем CoCl_2 и H_2Ida , и выделены ионообменной хроматографией на колонке DEAE A-25 (Cl^-) с помощью раствора SrCl_2 (0.1 моль/л) без разделения геометрических изомеров. При испарении элюата получена смесь пурпурных и темно-розовых кристаллов, содержащих *цис*(N)- и *транс*(N)-комплексы соответственно. Розовые кристаллы быстро выветрились на воздухе. Строение пурпурных кристаллов изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и оценки уточнения I приведены в табл. 1.

Структура расшифрована прямым методом в центросимметричной пр. гр. $C2/c$. Два независимых атома Co локализованы в частных позициях на поворотных осях второго порядка. Атом Sr наполовину заселяет общую позицию вблизи центра инверсии. Переход к нецентросимметричной группе Cc не выявил упорядочения в расположении атомов Sr, так что вычисления продолжены в группе $C2/c$. Три из четырех молекул воды ($\text{O}2w$, $\text{O}3w$ и $\text{O}4w$) имеют заселенность позиции 0.5. Анизотропное уточнение неводородных атомов показало, что эллипсоиды тепловых колебаний

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры Sr[цис-Co(*Ida*)₂] · 5H₂O

Брутто-формула	C ₁₆ H ₁₅ Co ₂ N ₄ O ₂₁ Sr
<i>M</i>	409.96
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	18.244(4), 10.034(2), 15.326(3)
β, град	98.46(3)
<i>V</i> , Å ³	2775.1(10)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.962
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
μ, мм ⁻¹	3.198
<i>T</i> , К	296(2)
Размер образца, мм	0.24 × 0.24 × 0.08
Дифрактометр	CAD4
Тип сканирования	ω
Учет поглощения; <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	Не учитывалось
θ _{max} , град	30
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0 ≤ <i>h</i> ≤ 25, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Число отражений: измеренных/незави- симых <i>N₁</i> , <i>R_{int}</i> / <i>c</i> <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N₂</i>)	4162 4047, 0.0562 2049
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F_o</i> ²) + (0.0694 <i>P</i>) ² + 2.1249 <i>P</i>], <i>P</i> = (<i>F_o</i> ² + 2 <i>F_c</i> ²)/3
Число параметров	226
<i>R1/wR2</i> по <i>N₁</i>	0.1357/0.1316
<i>R1</i> , <i>wR2</i> по <i>N₂</i>	0.0405/0.1054
<i>S</i>	1.015
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	-0.566/0.727
Программы	CAD4 Express[5]; XCAD4 [6]; SHELXS86 и SHELXL97 [7]; XP [8]

карбонильных атомов кислорода существенно вытянуты по сравнению с эллипсоидами других атомов. Попытка разделить позиции атомов O4 и O6, у которых длинная ось эллипсоида превышает короткую в ~11–12 раз, на две с одинаковой заселенностью привела к искаженной геометрии карбоксильных групп. Атомы O4 и O6 возвращены в начальные позиции, а растяжение эллипсоидов находит объяснение в структурной разупорядоченности. Атомы водорода локализованы в разностных синтезах Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы N1N и N2N уточнены в изотропном приближении независимо, остальные атомы Н – по модели наездника в идеализированных позициях

Таблица 2. Некоторые длины связей *d* (Å) и валентные углы ω (град) в структуре I

Связь/угол	<i>d</i> /ω	Связь/угол	<i>d</i> /ω
Sr1–O2 ⁽¹⁾	2.487(3)	Sr1–O2w	2.665(8)
Sr1–O4w	2.527(8)	Sr1–O8 ⁽³⁾	2.673(3)
Sr1–O3w	2.548(6)	Sr1–O6	2.873(6)
Sr1–O2 ⁽²⁾	2.607(3)	Sr1–O4	2.889(5)
Co1–O1	1.884(3)	Co2–O5	1.899(3)
Co1–O3	1.882(3)	Co2–O7	1.879(3)
Co1–N1	1.932(3)	Co2–N2	1.940(3)
O1–Co1–N1	85.47(13)	O5–Co2–N2	85.14(12)
O3–Co1–N1	86.78(14)	O7–Co2–N2	86.94(13)
O1–Co1–O3	92.05(13)	O5–Co2–O7	92.96(12)
O1–Co1–O1 ⁽⁴⁾	88.83(18)	O5–Co2–O5 ⁽⁴⁾	90.94(17)
O3–Co1–O3 ⁽⁴⁾	178.65(18)	O7–Co2–O7 ⁽⁴⁾	178.40(18)
N1–Co1–N1 ⁽⁴⁾	100.6(2)	N2–Co2–N2 ⁽⁴⁾	99.2(2)
O1–Co1–N1 ⁽⁴⁾	172.73(14)	O5–Co2–N2 ⁽⁴⁾	173.56(13)
O3–Co1–N1 ⁽⁴⁾	92.36(14)	O7–Co2–N2 ⁽⁴⁾	92.02(13)

Примечание. Симметрические преобразования: -*x* + 1, -*y*, -*z* (1); *x* + 1/2, *y* + 1/2, *z* (2); -*x* + 1, -*y* + 1, -*z* (3); -*x* + 1, *y*, -*z* + 1/2 (4).

с *U_{изо}* = 1.2*U_{эkv}* соответствующего неводородного атома.

Основные длины связей и валентные углы в соединении I приведены в табл. 2. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 828079).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы I построены из комплексных анионов [Co(*Ida*)₂]⁻, гидратированных катионов [Sr(H₂O)₃]²⁺ и молекул кристаллизационной воды. Фрагмент структуры показан на рис. 1. Кристаллографически независимые комплексы, образованные атомами Co1 и Co2, имеют одинаковое строение: оба являются цис(N)-изомерами симметрии C₂. Геометрические характеристики координационных октаэдров Co1 и Co2 фактически совпадают (табл. 2). Тридентатно-хелатные (относительно атомов Co) лиганды *Ida*²⁻ замыкают по два глицинатных металлоцикла. Цикл, расположенный приблизительно в координационной плоскости NCoN, имеет конформацию конверта с атомом Co в “уголке”, а второй цикл уплощен.

В кристаллах *Edta*-аналога II комплексные анионы [Co*Edta*]⁻ занимают общую позицию, но их псевдосимметрия близка к C₂. Как и в I, в II глицинатные циклы, средние плоскости которых лежат приблизительно в плоскости NCoN (так называемые *G*-циклы), сильно гофрированы, а перпендикулярные им циклы (*R*) уплощены.

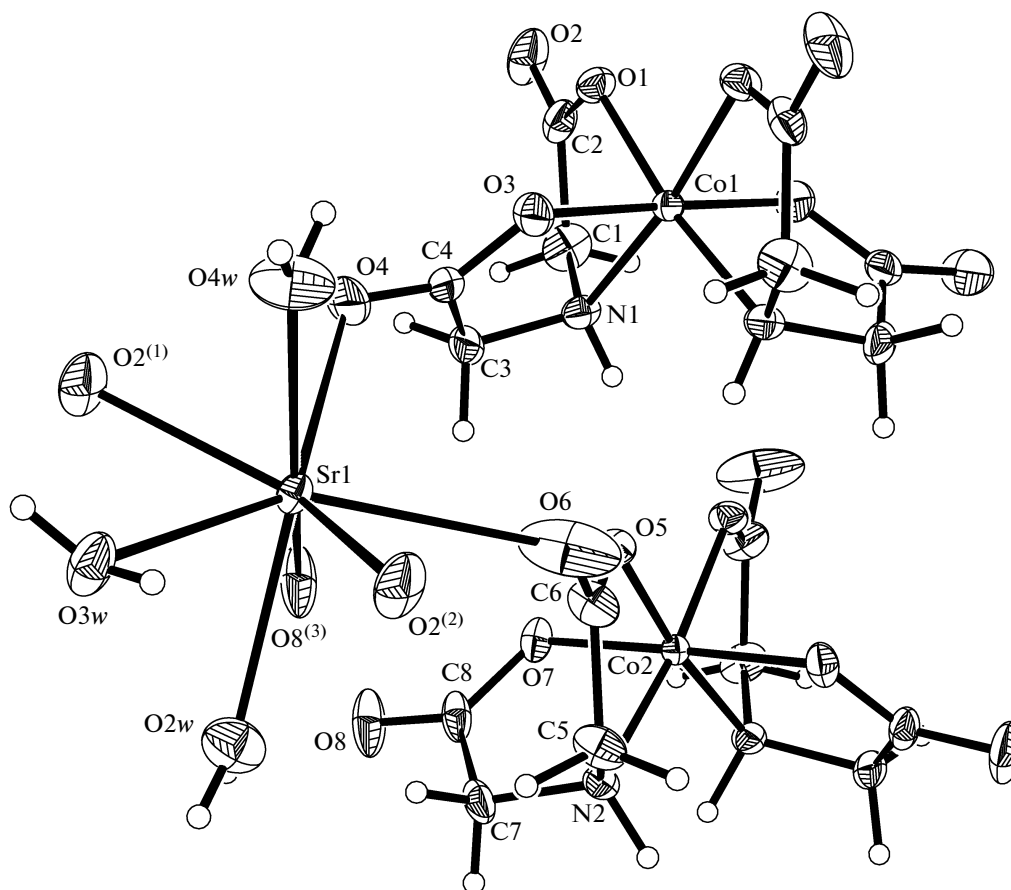


Рис. 1. Фрагмент структуры I. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 30%. Симметрические преобразования (1)–(3) – табл. 2.

Длины связей Co–O в I и II близки, однако при переходе от $[\text{CoEdta}]^-$ к $[\text{Co}(\text{Ida})_2]^-$ исчезает характерное для комплексов *Edta* удлинение связи в *G*-цикле по сравнению с *R*-циклом [9], интервал длин связей сужается от 1.885–1.927(4) до 1.880–1.900(2) Å. Отметим небольшое укорочение связей Co–N в II (1.920–1.928(4) Å) по сравнению с I (1.933(2) и 1.940(3) Å), которое можно объяснить увеличением электронной плотности на атомах N лиганда *Edta*⁴⁻ по сравнению с *Ida*²⁻ под воздействием положительного индуктивного эффекта этиленовой группы. Наибольшее различие в валентных углах Co-октаэдров в соединениях I и II связано с этиленовой группой лиганда *Edta*⁴⁻, которая стягивает атомы N в этилендиаминовом цикле: углы NCoN в двух независимых комплексах II составляют 90.3(2)° и 91.4(2)°, в I – 100.6(2)° и 99.2(2)°.

В кристалле I комплексные анионы $[\text{Co}(\text{Ida})_2]^-$ образуют кладку, подобную простой кубической. Комплексы с атомами Co1 и Co2 упаковываются отдельно в ряды, параллельные оси *c*, но чередуются в рядах *a* и *b*. Фрагмент анионного слоя, параллельного плоскости *bc*, показан на рис. 2.

Каждый комплекс имеет шесть ближайших соседей – два симметрически связанных и четыре не связанных с ним. Комплексы Co1 и Co2, расположенные на одной оси 2, объединены Н-связями N–H...O в цепочки (табл. 3).

Катионы Sr²⁺ и молекулы воды располагаются между анионными слоями *bc*. В окружение атома Sr1 входят восемь атомов кислорода, в том числе пять карбонильных атомов O пяти лигандов *Ida*²⁻ и три атома O молекул воды. Полиэдр атома Sr1 – искаженная архимедова антипризма с четырехугольными гранями O4O6O2⁽²⁾O4_w и O8⁽³⁾O2_wO3_wO2⁽¹⁾. Атомы Sr1 и связанные с ними молекулы воды разупорядочены вокруг центров инверсии с координатами 1/4 1/4 1/2, 3/4 1/4 0, 3/4 3/4 1/2 и 1/4 3/4 0, занимая одну из двух позиций у каждого центра. Вблизи позиций, не занятых атомом Sr1, расположены молекулы воды O3_w и O4_w. Вероятно, замещение атомов Sr1 в половине позиций структуры на молекулы воды является причиной интенсивных тепловых колебаний карбонильных атомов кислорода, особенно O4 и O6, которые либо входят в окружение Sr1,

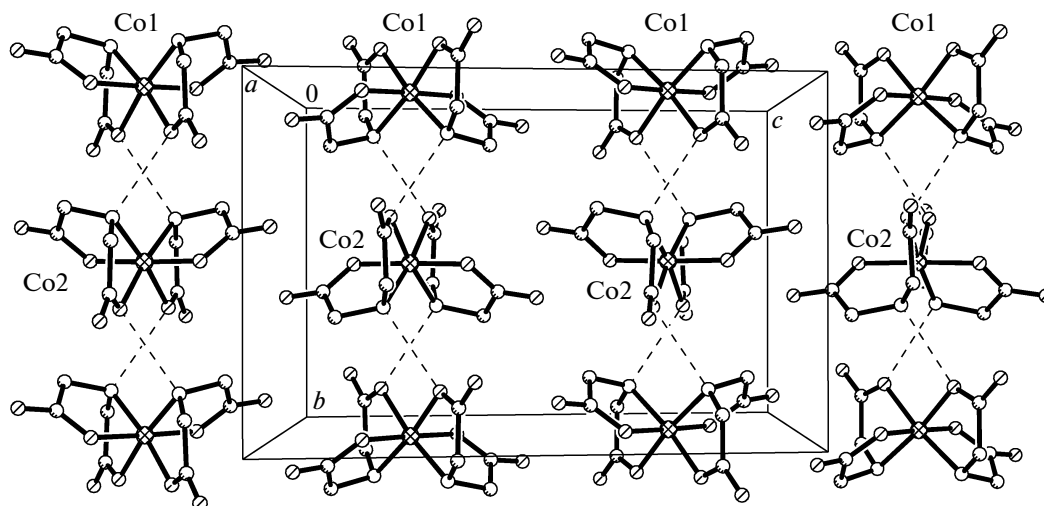


Рис. 2. Строение анионного слоя, параллельного плоскости *bc*. Атомы водорода не показаны. Штриховые линии – Н-связи N–H...O.

либо участвуют в Н-связях с молекулами воды (табл. 3).

Из-за разупорядочения атомов Sr1 в структуре лиганды *Ida*²⁻ могут образовывать от нуля до трех (комплекс Co1) или двух (комплекс Co2) связей Sr1–O. В целом функция лигандов изменяется соответственно от тридентатно-хелатной до пентадентатной хелатно-мостиковой. В совокупности связи Sr1–O и Н-связи формируют трехмерный каркас.

В структуре II упаковка комплексных анионов [Co*Edta*]⁻ напоминает простую гексагональную кладку, в которой комплекс имеет пять ближайших соседей. Независимые комплексы Co1 и Co2 чередуются в узлах псевдогексагональной сетки, где каждый из них граничит с тремя симметриче-

ски не эквивалентными ему соседями. В направлении, приблизительно перпендикулярном сеткам, тянутся ряды трансляционносвязанных комплексов. Атомы O лигандов *Edta*⁴⁻ непосредственно не связаны с катионом Sr²⁺. В окружение катиона Sr²⁺ входят восемь молекул воды. Гидратированные катионы [Sr(H₂O)₈]²⁺ расположены в каналах анионной кладки между псевдогексагональными сетками. Посредством многочисленных Н-связей структурные единицы объединены в трехмерный каркас.

Очевидно, важную роль в формировании упаковки I играют Н-связи N–H...O между лигандами *Ida*²⁻, обеспечивающие плотное расположение комплексов в направлении оси *b*. Расстояния между атомами Co1 и Co2 соседних по оси *b* ком-

Таблица 3. Геометрические характеристики водородных связей в структуре I

<i>D</i> –H... <i>A</i>	Симметрическое преобразование атома <i>A</i>	H... <i>A</i> , Å	<i>D</i> ... <i>A</i> , Å	Угол <i>D</i> –H... <i>A</i> , град
N1–H1N...O5	$-x + 1, y, -z + 1/2$	2.12(5)	2.932(4)	165(5)
N2–H2N...O1	$-x + 1, y + 1, -z + 1/2$	1.96(4)	2.950(4)	175(4)
O1w–H11...O3	$-x + 1, -y, -z$	2.13	2.978(5)	176
O1w–H12...O6	$x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$	2.15	2.955(8)	158
O2w–H21...O1w	$x + 1/2, y + 1/2, z$	2.30	3.009(10)	141
O2w–H22...O7	$-x + 1, -y + 1, -z$	2.37	2.958(8)	127
O3w–H31...O6	$-x + 3/2, -y + 1/2, -z$	1.71	2.554(8)	171
O3w–H32...O4	$-x + 3/2, -y + 1/2, -z$	1.91	2.452(8)	121
O3w–H32...O2	$x + 1/2, y + 1/2, z$	2.34	3.042(7)	140
O4w–H41...O1w	$-x + 1, -y, -z$	2.07	2.876(10)	158
O4w–H42...O7	$x + 1/2, y - 1/2, z$	2.54	3.288(8)	147
O4w–H42...O8	$x + 1/2, y - 1/2, z$	2.44	3.087(9)	133

плексов составляют 4.99 и 5.05 Å. Вдоль оси *c* псевдокубическая сетка растянута до расстояния 7.66 Å между Co-узлами, а расстояние Co1...Co2 между сетками увеличено до 9.12 Å. В структуре II, где комплексные анионы [CoEdta]⁻ не могут образовать прямые H-связи между собой, их расположение более равномерно: расстояния Co1...Co2 в псевдогексагональной сетке составляют 6.78, 7.22 и 7.42 Å, расстояния Co...Co между сетками равны 6.51 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen F.H., Kennard O., Taylor R. // *Acc. Chem. Res.* 1983. V. 16. № 5. P. 146.
2. Засурская Л.А., Полякова И.Н., Рыбаков В.Б. и др. // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 3. С. 481.
3. Mori M., Shibata M., Kuyno E., Maruyama F. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1962. V. 35. № 1. P. 75.
4. Hidaka J., Shimura Y., Tsuchida R. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1962. V. 35. № 4. P. 7.
5. CAD4 Express Software. Enraf-Nonius. Delft. The Netherlands, 1994.
6. Harms K., Wocadlo S. XCAD4 Data Reduction. University of Marburg. Marburg. Germany, 1995.
7. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
8. Bruker *SHELXTL* (XP). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
9. Засурская Л.А., Позняк А.Л., Польшова Т.Н. и др. // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 10. С. 1647.