

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.312.4

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ Co,
Ni И Cd С АНИОНАМИ БЕНЗОЙНОЙ
И 2-(АЦЕТИЛАМИНО)-5-НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

© 2012 г. М. Ф. Рзаева, Р. К. Аскеров*, Э. М. Мовсумов, В. С. Сергиенко**, А. Б. Илюхин **

*Азербайджанский государственный аграрный университет, Гянджа*** Бакинский государственный университет, Азербайджан**** Институт общей и неорганической химии РАН, Москва**E-mail: ilyukhin@rambler.ru*

Поступила в редакцию 13.07.2010 г.

Определено строение трех комплексов двухвалентных металлов (кобальта, никеля и кадмия) с анионами бензойной кислоты (HL^1) и 2-(ацетиламино)-5-нитробензойной кислоты (HL^2) – $[CoL_2^1(H_2O)_2(\mu-C_4H_4N_2)]_n$ (I), $[NiL^2(H_2O)_5]L^2 \cdot 2H_2O$ (II) и $[Cd(\mu-L^2)_2(H_2O)_2]_n \cdot 2nH_2O$ (III). Атомы кобальта в цепочечной структуре I связаны мостиковыми молекулами пиразина, структура II имеет островное строение. В структуре III карбоксигруппа лиганда L^2 координирована двумя атомами кадмия с образованием centrosymmetric цикла $(CdOCO)_2$, что приводит к образованию полимерных лент.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется исследованию возможности практического применения металл-органических полимеров (mof) для гетерогенного катализа, хранения и очистки газа [1]. Бензоаты (и их производные) *d*-металлов можно использовать для направленного получения mof. Введение в реакционную среду пиразина повышает вероятность образования полимеров.

В настоящей работе исследовано строение трех комплексов двухвалентных металлов с бензойной кислотой (HL^1) и 2-(ацетиламино)-5-нитробензойной кислотой (HL^2) – $[CoL_2^1(H_2O)_2(\mu-C_4H_4N_2)]_n$ (I), $[NiL^2(H_2O)_5]L^2 \cdot 2H_2O$ (II) и $[Cd(\mu-L^2)_2(H_2O)_2]_n \cdot 2nH_2O$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса I. Водный раствор, содержащий HL^1 и $NaHCO_3$ (1:1), фильтровали, к фильтрату добавили пиразин. Полученный раствор смешали с водным раствором $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Через несколько дней выпали красно-коричневые пластинчатые кристаллы, пригодные для РСА.

Синтез комплексов II и III. При смешивании водных растворов NaL^2 и сульфатов никеля или кадмия сразу выпадали игольчатые кристаллы. Растворы фильтровали. Через несколько дней выпадали кристаллы, пригодные для РСА.

Проведено рентгеноструктурное исследование I–III. Основные кристаллографические парамет-

ры и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Структуры решены комбинацией прямого метода с последующим фурье-синтезом. В структуре III молекула кристаллизационной воды разупорядочена по двум позициям с соотношением заселенностей (0.70:0.30). Все атомы водорода в структурах I–III локализованы из разностных фурье-синтезов. Структура I уточнена анизотропно-изотропным (атомы Н) МНК, структуры II и III – анизотропным МНК с учетом фиксированных атомов водорода. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 783869, 783867 и 783868 для I, II и III соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристалл I образован полимерными цепочками (рис. 1), направленными вдоль оси *x*, атомы кобальта и центры пиразиновых колец расположены в центрах инверсии. Оба атома водорода молекулы воды участвуют в образовании водородных связей (ВС) с карбонильными атомами O2 (табл. 2). Водородные связи с участием атома Н1 объединяют соседние цепочки в слои, параллельные плоскости (001), атом Н2 образует ВС внутри цепочки.

Между фенильными кольцами бензоат-анионов соседних цепочек (кратчайшее расстояние C...C 3.33 Å, расстояния между среднеквадратичными плоскостями фенильных колец 3.10 Å) существуют стекинг взаимодействия, которые объединяют полимерные цепочки в слои, параллельные плоскости (010). Совместное действие ВС и

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур кристаллов I–III

Химическая формула	C ₁₈ H ₁₈ CoN ₂ O ₆	C ₁₈ H ₂₈ N ₄ NiO ₁₇	C ₁₈ H ₂₂ CdN ₄ O ₁₄
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pbca</i> , 4	Моноклинная, <i>P2₁/n</i> , 4	Моноклинная, <i>P2₁/n</i> , 2
<i>a</i> , Å	7.1964(5)	17.9612(16)	4.6476(3)
<i>b</i> , Å	11.4526(7)	6.7920(6)	16.8681(10)
<i>c</i> , Å	21.4238(13)	23.248(2)	15.5919(9)
β, град		111.852(2)	97.0190(10)
<i>V</i> , Å ³	1765.7(2)	2632.3(4)	1213.18(13)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.570	1.593	1.727
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073
μ, мм ⁻¹	1.011	0.824	0.978
<i>T</i> , К	296	296	296
Размер образца, мм	0.3 × 0.3 × 0.3	0.35 × 0.28 × 0.20	0.3 × 0.2 × 0.1
Дифрактометр	Bruker APEX CCD	Bruker APEX CCD	Bruker APEX CCD
Тип сканирования	φ и ω	φ и ω	φ и ω
Учет поглощения, <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	без учета	без учета	Полуэмпирический, по эквивалентам, 0.758, 0.908
θ _{max} , град	28.46	27.68	28.40
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 −15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	−23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 −8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 −30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	−6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 −22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 −20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N₁</i>), <i>R_{int}</i> /с <i>I</i> > 1.96σ(<i>I</i>) (<i>N₂</i>)	18762/2217, 0.0279/1844	27812/6139, 0.0455/4456	13777/3048, 0.0225/2888
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²	МНК по <i>F</i> ²	МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	161	361	178
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F_o</i> ²) + (0.05 <i>P</i>) ² + 0.7 <i>P</i>], <i>P</i> = (<i>F_o</i> ² + 2 <i>F_c</i> ²)/3	1/[σ ² (<i>F_o</i> ²) + (0.08 <i>P</i>) ² + <i>P</i>], <i>P</i> = (<i>F_o</i> ² + 2 <i>F_c</i> ²)/3	1/[σ ² (<i>F_o</i> ²) + (0.03 <i>P</i>) ² + 1.8 <i>P</i>], <i>P</i> = (<i>F_o</i> ² + 2 <i>F_c</i> ²)/3
Фактор недостоверности:			
<i>wR2</i> по <i>N₁</i>	0.0874	0.1432	0.0777
<i>R1</i> по <i>N₂</i>	0.0298	0.0454	0.0302
<i>S</i>	1.001	1.037	1.039
Δρ _{max} /Δρ _{min} , э/Å ³	0.445/−0.395	0.724/−0.368	0.346/−0.464
Программы	SHELXS97, SHELXL97 [2]	SHELXS97, SHELXL97 [2]	SHELXS97, SHELXL97 [2]

стекинг-взаимодействий объединяют цепочки в каркас.

Соотношение металл:карбоксилат в структуре II, как и в структуре I, равно 1:2, однако в II атом комплексообразователь координирует лишь один карбоксильный лиганд, дополняя свою координацию до октаэдрической атомами кислорода молекул воды (рис. 2). Кроме катионного комплекса [NiL²(H₂O)₅]⁺ в структуре присутствуют свободные анионы L² и молекулы кристаллизационной

воды. Атомы водорода амидных групп лигандов образуют внутримолекулярные ВС (табл. 2). Атомы водорода всех семи кристаллографически независимых молекул воды участвуют в ВС, которые объединяют все структурные единицы II в каркас.

Практически такое же строение имеет комплекс никеля с 5-нитросалицилатом (L³) [NiL³(H₂O)₅]L³·H₂O [3] — атом никеля координирует карбоксильный атом кислорода лиганда, мо-

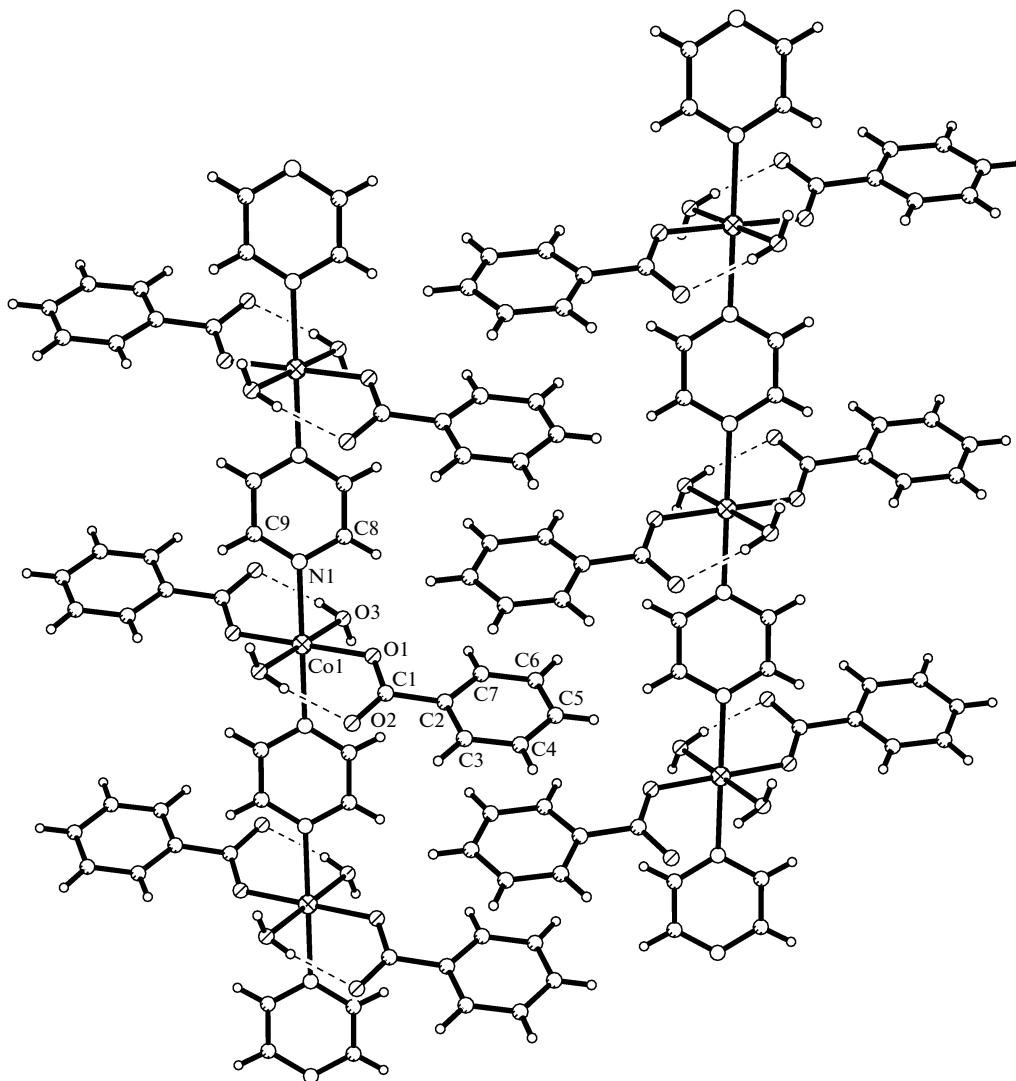


Рис. 1. Фрагмент структуры I.

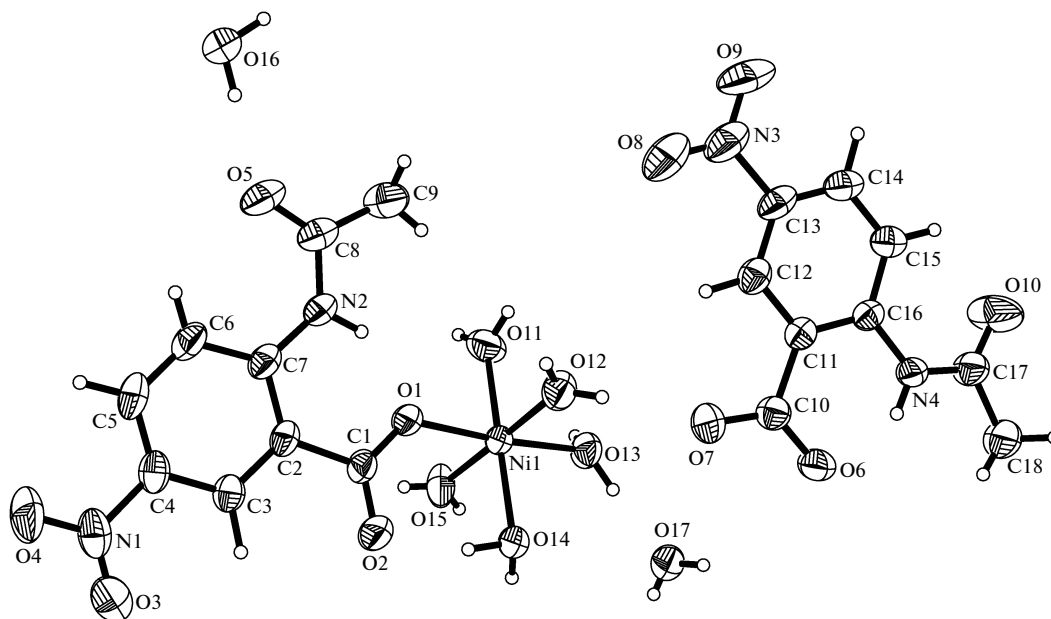


Рис. 2. Фрагмент структуры II.

Таблица 2. Геометрия водородных связей структурах I–III

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
I				
O3–H1...O2 ($-x + 1/2, y - 1/2, z$)	0.83(3)	1.97(3)	2.8010(16)	174(2)
O3–H2...O2 ($-x + 1, -y + 1, -z$)	0.82(3)	1.91(3)	2.7055(17)	163(3)
II				
N2–H1...O1	0.91	1.83	2.600(3)	142
N4–H2...O6	0.84	1.87	2.601(3)	144
O11–H3...O16 ($-x, -y, -z + 1$)	0.84	1.97	2.783(3)	163
O11–H4...O10 ($-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$)	0.87	1.82	2.655(3)	161
O12–H5...O16 ($-x, -y + 1, -z + 1$)	0.82	2.04	2.833(3)	161
O12–H6...O7	0.86	2.00	2.850(3)	168
O13–H7...O17	0.91	1.77	2.675(3)	173
O13–H8...O7 ($x, y - 1, z$)	0.89	2.11	2.986(3)	173
O14–H9...O6 ($-x + 1, -y + 1, -z + 1$)	0.96	1.73	2.661(3)	164
O14–H10...O2	0.93	1.76	2.651(3)	160
O15–H11...O17 ($-x + 1, -y, -z + 1$)	0.90	1.93	2.765(3)	155
O15–H12...O4 ($-x + 1/2, y - 1/2, -z + 3/2$)	0.72	2.32	2.979(3)	153
O16–H13...O4 ($x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$)	0.92	2.16	2.998(4)	151
O16–H14...O5	0.89	1.88	2.773(3)	174
O17–H15...O14 ($-x + 1, -y + 1, -z + 1$)	0.88	1.92	2.781(3)	166
O17–H16...O7 ($-x + 1, -y + 1, -z + 1$)	0.66	2.06	2.717(3)	177
III				
N2–H1...O1	0.85	1.92	2.625(3)	140
O6–H2...O71	0.92	1.92	2.802(8)	162
O6–H2...O72	0.92	1.75	2.665(19)	176
O6–H3...O71 ($x - 1, y, z$)	0.87	2.14	2.963(6)	159
O71–H5...O5 ($-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$)	0.92	1.87	2.767(8)	162
O72–H5...O5 ($-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$)	1.06	1.87	2.88(2)	156
O71–H4...O4 ($x + 3/2, -y + 1/2, z - 1/2$)	0.98	2.26	3.139(8)	150
O72–H4...O4 ($x + 3/2, -y + 1/2, z - 1/2$)	0.91	2.26	3.01(2)	140

лекулы воды достраивают окружение атома никеля до октаэдрического, а второй анион остается свободным.

В III соотношение металл:карбокисильный лиганд также равно 1:2. В отличие от I в структуре III отсутствуют конкурирующие лиганды (не считая молекул воды). Брутто-состав соединений II и III различается лишь природой металла комплексообразователя и количеством молекул воды. Однако структуры II и III различаются кардинально. Атом кадмия в структуре III находится в центре

инверсии, координируя четыре кристаллографически зависимых лиганда L^2 и две молекулы воды. Карбокси-группа лиганда L^2 координирована двумя атомами кадмия с образованием centrosymmetric цикла $(CdOCO)_2$, что приводит к образованию полимерных лент (рис. 3), параллельных оси x . Период повторяемости в лентах равен параметру a 4.65 Å, который мал для образования стеклин-взаимодействий с соседней цепочкой, подобных обнаруженным в структуре I.

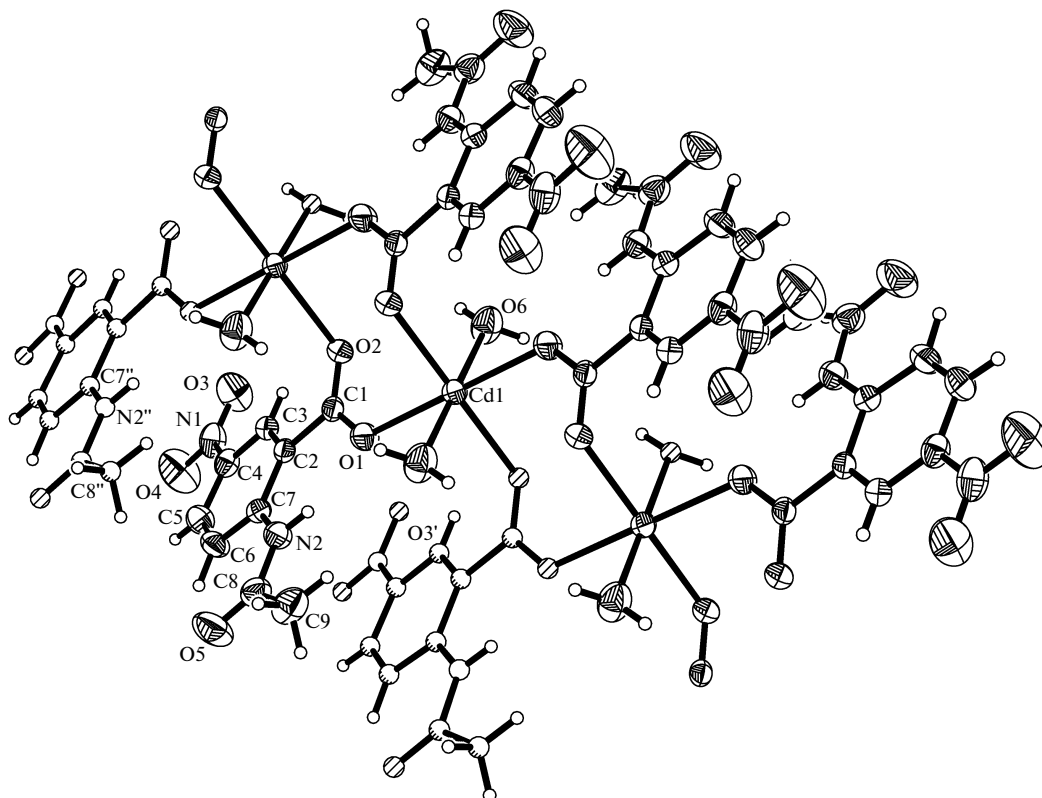


Рис. 3. Строение полимерной ленты в структуре III.

Для образования невалентных взаимодействий между анионами одной цепочки происходит разворот фенильного цикла вокруг связи C2–C3, что сближает нитро- и ацетамидную группы L^2 с фенильными кольцами соседних лигандов L^2 – кратчайшие контакты – C3...O3' 3.46 Å, C4...N2'' 3.49 Å, C4...C7'' 3.40 Å, C5...N2'' 3.49 Å, C6...C8'' 3.40 Å.

Кристаллизационная молекула воды разупорядочена таким образом, что на два положения

атома кислорода (расстояние O...O 0.63 Å) приходится один набор атомов водорода. ВС O–H...O объединяют полимерные ленты в каркас.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1284.
2. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
3. Morgant G., Bouhmaida N., Balde L. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2229.