

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548

СТРУКТУРА ДИГИДРАТА ТЕТРА(3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТ) БИС(ПИПЕРИДИН) ГЕКСААКВАНИКЕЛЯ(II) — $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ © 2012 Э.Б. Миминошвили^{1*}, К.Э. Миминошвили¹, Т.Н. Сакварелидзе²¹Грузинский технический университет, Тбилиси²Институт физической и органической химии, Тбилиси

Статья поступила 28 марта 2010 г.

С доработки — 11 февраля 2011 г.

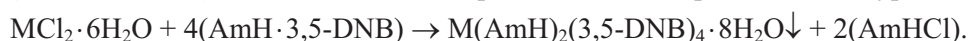
Установлено, что соединения $\text{M}(\text{AmH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}$; AmH — катион пиперидина $\text{PipH} = (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$ или диэтиламина $\text{DaH} = (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$; $3,5\text{-DNB} = (\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)^-$ — анион динитробензойной кислоты) являются изотипными. Изучена структура монокристалла состава $\text{Ni}(\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 6,7694(3)$, $b = 16,0746(6)$, $c = 23,1250(9)$ Å, $\beta = 97,794(1)^\circ$, $V = 2493,1(2)$ Å³, $T = 153$ К. Окончательное значение $R(F) = 0,0407$ получено для 8191 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. В исследованном соединении структурными единицами являются: комплексный гексааквакатион $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, два катиона $(\text{PipH})^+$, четыре аниона $(3,5\text{-DNB})^-$ и две молекулы кристаллизационной воды, структурная формула $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные соединения $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ являются изоструктурными.

Ключевые слова: комплексные соединения, синтез, структурный анализ, переходные металлы, пиперидин, динитробензоат.

Соли, образованные динитробензойной кислотой и различными вторичными аминами, находят практическое применение как "летучие ингибиторы коррозии", благодаря их свойствам образовывать компоненты, которые могут осаждаться из парообразной фазы на поверхности металлов [1, 2].

Соединения *3d*-переходных металлов с динитробензойной кислотой и вторичными аминами были синтезированы в порядке моделирования процессов хемосорбции органических солей поверхностями металлов. С этой целью была синтезирована серия соединений состава $\text{M}(\text{AmH})_2 \times (3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}$; AmH — катион пиперидина $\text{PipH} = (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$ или диэтиламина $\text{DaH} = (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}_2)^+$; $3,5\text{-DNB} = (\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)^-$ — анион динитробензойной кислоты).

Синтез соединений $\text{M}(\text{AmH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Комплексы *3d*-металлов получены из водно-этанольных растворов $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{AmH} \cdot 3,5\text{-DNB}$ в молярном соотношении $\text{M}:(\text{AmH} \cdot 3,5\text{-DNB}) = 1:4$. Химический процесс можно выразить общим уравнением:



Аналитические данные. $\text{Co}(\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Найдено, %: Co 4,78, C 37,45, H 4,19, N 10,95. Состав соединения $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1219,81$, вычислено, %: Co 4,83, C 37,42, H 4,29, N 11,48.

$\text{Ni}(\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Найдено, %: Ni 4,76, C 37,51, H 4,21, N 11,05. Состав соединения $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1219,57$, вычислено, %: Ni 4,81, C 37,42, H 4,29, N 11,48.

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

$\text{Co}(\text{DaH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Найдено, %: Co 4,88, C 36,45, H 4,29, N 11,95. Состав соединения $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1195,79$, вычислено, %: Co 4,93, C 36,16, H 4,38, N 11,71.

$\text{Ni}(\text{DaH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Найдено, %: Ni 4,96, C 36,31, H 4,32, N 11,65. Состав соединения $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1195,55$, вычислено, %: Ni 4,91, C 36,17, H 4,38, N 11,71.

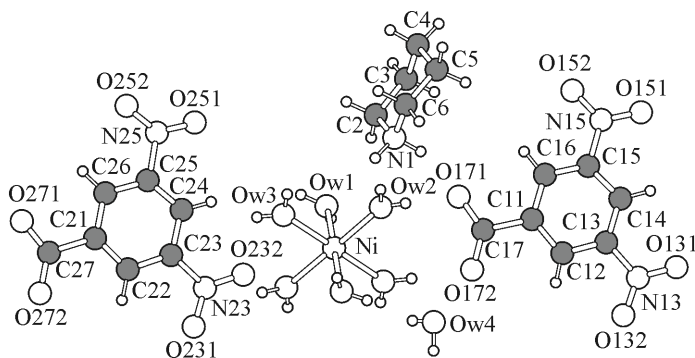
Рентгенофазовый анализ. РФА (дифрактометр HZG-4, $\lambda\text{CuK}\alpha$, β -фильтр) показал, что порошки полученных соединений не содержат исходные компоненты и являются индивидуальными кристаллическими веществами. Сопоставление диффрактограмм исходных компонентов и продуктов реакций свидетельствует об их отличии. Все четыре соединения являются изотипными, а аналогичные соединения Co(II) и Ni(II) (попарно) являются изоструктурными. В настоящей работе методом РСА изучено строение соединения $\text{Ni}(\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и установлена его структурная формула $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллические данные. Валовый состав $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_{10}\text{O}_{32}\text{Ni}$, формульный вес $M_r = 1219,57$; моноклинный, $a = 6,7694(3)$, $b = 16,0746(6)$, $c = 23,1250(9)$ Å, $\beta = 97,794(1)^\circ$, $V = 2493,1(2)$ Å³, $T = 153$ К, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$, $d = 1,634$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,458$ мм⁻¹. Метод съемки — $\theta/2\theta$ -сканирование ($\theta = 1,55\text{—}37,51^\circ$, 51330 отражений измерены в полной сфере отражений до $\sin(\Theta)/\lambda_{(\text{max})} = 0,859$, 13016 независимых отражений). Окончательное значение $R(F) = 0,0407$ получено для 8191 независимого отражения с $I > 2\sigma(I)$. Модель структуры 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.

Интенсивности рентгеновских дифракционных отражений от монокристалла комплекса дигидрата тетра(3,5-динитробензоат)бис(пиперидин)гексаакваникеля(II) были измерены при низкой температуре (~153 К) на дифрактометре Bruker AXS SMART CCD, функционирующем в Кристаллографическом Центре Университета Западной Австралии с использованием монокроматизированного рентгеновского излучения ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073$ Å). В расчетах использован комплекс программ SHELXL97 [3]. Координаты и температурные факторы U_{eq} и U_{H} приведены в табл. 1.

Описание структуры. Структура исследованного соединения принадлежит к типу ионных. В соединении структурными единицами являются: комплексный гексааквакатион $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, два катиона пиперидина, четыре аниона динитробензойной кислоты и две молекулы кристаллизационной воды (см. рисунок).

Координационный полиэдр никеля — искаженный центросимметричный октаэдр. В комплексе найдены длины связей: Ni — O(H_2O) 2,0074(9), 2,0453(9), 2,1106(9) Å, характеризующие координацию атома Ni(II) молекулами воды, сравнимы с геометрией, найденной другими исследователями для аквакомплекса [4, 5]. Линейные и угловые параметры структуры приведены в табл. 2.



Распределение и нумерация атомов в структуре $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{PipH})_2(\text{DNB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 1

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 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{H}}$
Ni	0	0	0	15,20(5)	O(232)	3410(2)	1565,5(6)	1393,2(4)	31,2(2)
O(1w)	404(1)	55,5(5)	915,7(3)	20,7(2)	N(25)	1651(2)	244,9(7)	3221,8(5)	30,8(2)
O(2w)	2696(1)	698,2(5)	-3,5(3)	19,0(1)	O(251)	1801(2)	-323,8(6)	2879,6(5)	47,0(3)
O(3w)	1587(1)	-1062,8(5)	3,8(3)	24,0(2)	O(252)	1228(2)	150,0(6)	3717,4(5)	48,7(3)
O(4w)	5359(1)	-1,6(5)	881,7(3)	20,1(1)	C(27)	1826(2)	3287,2(7)	3618,8(4)	17,6(2)
N(1)	1929(1)	2466,6(6)	162,5(4)	20,2(2)	O(271)	1530(1)	3090,2(5)	4124,5(3)	24,8(2)
C(2)	4037(2)	2685,8(8)	93,3(6)	26,1(2)	O(272)	1938(1)	4010,3(5)	3422,0(3)	22,0(2)
C(3)	4439(2)	3596,5(8)	237,8(6)	29,5(3)	H(11w)	-16(2)	35,7(9)	112,6(6)	35(3)
C(4)	2945(2)	4160,0(8)	-121,8(6)	32,0(3)	H(12w)	107(2)	-27,1(8)	113,4(6)	35(3)
C(5)	826(2)	3912,5(7)	-41,1(6)	28,4(2)	H(21w)	349(2)	57(1)	27,9(5)	39(3)
C(6)	431(2)	3004,2(7)	-194,1(5)	22,7(2)	H(22w)	316(2)	59(1)	-30,3(5)	39(3)
C(11)	-2020(1)	2531,2(6)	1796,4(4)	15,5(2)	H(31w)	230(2)	-131(1)	26,0(6)	45(4)
C(12)	-2448(1)	2331,8(6)	2351,1(4)	16,0(2)	H(32w)	156(3)	-140,2(9)	-26,0(6)	45(4)
C(13)	-2636(2)	2973,4(6)	2742,6(4)	16,9(2)	H(41w)	487(3)	-27(1)	112,5(6)	43(4)
C(14)	-2418(2)	3805,1(7)	2609,7(5)	19,6(2)	H(42w)	600(2)	34,8(9)	108,6(7)	43(4)
C(15)	-1965(2)	3974,0(7)	2055,5(5)	19,4(2)	H(1a)	169,8	192,0	5,5	24
C(16)	-1768(2)	3363,4(7)	1645,8(5)	18,4(2)	H(1b)	176,6	251,6	55,0	24
N(13)	-3023(1)	2762,9(6)	3336,7(4)	20,8(2)	H(2a)	426,9	257,5	-31,3	31
O(131)	-2966(2)	2026,3(6)	3473,4(4)	32,5(2)	H(2b)	496,6	233,4	35,6	31
O(132)	-3381(1)	3327,9(6)	3659,8(4)	30,0(2)	H(3a)	580,2	374,1	16,2	35
N(15)	-1633(2)	4845,5(6)	1900,5(5)	28,7(2)	H(3b)	436,9	368,9	65,8	35
O(151)	-1914(2)	5373,2(6)	2262,5(5)	51,6(3)	H(4a)	311,4	411,7	-53,9	38
O(152)	-1070(2)	4992,8(6)	1432,1(5)	37,3(2)	H(4b)	319,0	474,5	0,2	38
C(17)	-1728(2)	1854,6(6)	1357,0(4)	17,0(2)	H(5a)	62,2	400,9	36,9	34
O(171)	-1305(1)	2106,8(5)	873,7(4)	25,8(2)	H(5b)	-13,4	426,5	-29,3	34
O(172)	-1885(1)	1116,1(5)	1510,8(3)	21,4(2)	H(6a)	-92,7	285,1	-11,8	27
C(21)	2047(2)	2564,8(6)	3207,5(4)	15,9(2)	H(6b)	50,8	291,6	-61,4	27
C(22)	2458(1)	2702,3(6)	2643,1(4)	16,3(2)	H(12)	-260,8	176,9	246,0	19
C(23)	2636(2)	2019,2(7)	2287,5(4)	17,3(2)	H(14)	-257,0	423,4	288,3	23
C(24)	2410(2)	1203,2(7)	2460,3(5)	20,3(2)	H(16)	-146,6	350,7	126,9	22
C(25)	1974(2)	1095,8(6)	3023,2(5)	20,4(2)	H(22)	261,4	325,1	250,4	20
C(26)	1797(2)	1751,4(7)	3401,1(5)	19,0(2)	H(24)	254,6	74,6	220,8	24
N(23)	3014(1)	2162,9(6)	1684,1(4)	21,1(2)	H(26)	151,0	165,1	378,6	23
O(231)	2880(2)	2878,7(6)	1497,6(4)	30,4(2)					

В динитробензоат-анионе бензольное ядро как всегда сохраняет плоскую конфигурацию. Максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости в обоих анионах равно 0,006 \AA . Расстояния C—C и углы CCC в бензольном ядре находятся в пределах: I — 1,3831(15)—1,3987(14) \AA , 116,02(9)—123,39(10) $^\circ$; II — 1,3842(16)—1,3998(15) \AA , 115,80(10)—123,83(10) $^\circ$. В карбоксильных группах в результате депротонирования происходит делокализация π -связи и связи C—O по длине усредняются (практический равны, что характерно для свободного аниона карбоновых кислот). Группировка COO повернута по отношению к бензольному ядру в первом анионе на 3,39 $^\circ$, а во втором — на 3,72 $^\circ$.

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в структуре
 $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ni—O(1w)	2,0999(8)	C(21)—C(27)	1,5213(14)	C(17)—O(172)	1,2480(13)
Ni—O(2w)	2,1437(8)	C(23)—N(23)	1,4707(14)	N(23)—O(231)	1,2278(13)
Ni—O(3w)	2,0174(8)	C(25)—N(25)	1,4686(15)	N(23)—O(232)	1,2230(12)
N(1)—C(2)	1,4989(15)	N(13)—O(131)	1,2247(13)	N(25)—O(251)	1,2222(15)
C(6)—N(1)	1,4931(15)	N(13)—O(132)	1,2211(12)	N(25)—O(252)	1,2276(16)
C(11)—C(17)	1,5196(14)	N(15)—O(151)	1,2245(15)	C(27)—O(271)	1,2536(13)
C(13)—N(13)	1,4725(14)	N(15)—O(152)	1,2192(15)	C(27)—O(272)	1,2543(13)
C(15)—N(15)	1,4708(14)	C(17)—O(171)	1,2578(13)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1w)—Ni—O(2w)	89,26(3)	O(131)—N(13)—C(13)	117,36(9)	C(22)—C(23)—N(23)	118,59(10)
O(2w)—Ni—O(3w)	89,45(3)	O(132)—N(13)—C(13)	118,37(10)	C(24)—C(25)—N(25)	118,04(10)
O(3w)—Ni—O(1w)	92,01(3)	O(132)—N(13)—O(131)	124,27(10)	C(26)—C(25)—N(25)	118,83(10)
C(6)—N(1)—C(2)	112,97(9)	O(151)—N(15)—C(15)	116,75(11)	O(231)—N(23)—C(23)	117,80(9)
N(1)—C(2)—C(3)	110,37(10)	O(152)—N(15)—C(15)	118,55(10)	O(232)—N(23)—C(23)	118,55(10)
N(1)—C(6)—C(5)	110,07(10)	O(152)—N(15)—O(151)	124,68(11)	O(232)—N(23)—O(231)	123,64(10)
C(12)—C(11)—C(17)	120,95(9)	O(171)—C(17)—C(11)	115,43(9)	O(251)—N(25)—C(25)	117,72(11)
C(16)—C(11)—C(17)	119,12(9)	O(172)—C(17)—C(11)	117,80(9)	O(252)—N(25)—C(25)	118,10(11)
C(14)—C(13)—N(13)	117,84(9)	O(172)—C(17)—O(171)	126,75(10)	O(252)—N(25)—O(251)	124,18(12)
C(12)—C(13)—N(13)	118,75(9)	C(22)—C(21)—C(27)	121,03(9)	O(271)—C(27)—C(21)	115,60(9)
C(16)—C(15)—N(15)	118,48(10)	C(26)—C(21)—C(27)	119,11(9)	O(272)—C(27)—C(21)	117,68(9)
C(14)—C(15)—N(15)	118,21(9)	C(24)—C(23)—N(23)	117,54(9)	O(272)—C(27)—O(271)	126,71(10)

Т а б л и ц а 3

Параметры водородных связей в структуре $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{PipH})_2(3,5\text{-DNB})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D—H...A	$d(\text{D—H})$, Å	$d(\text{H...A})$, Å	$d(\text{D...A})$, Å	(DHA), град.
O(1w)—H(11w)...O(172)	0,818(6)	1,981(7)	2,790(1)	170(2)
O(1w)—H(12w)...O(272) ¹	0,818(6)	1,960(7)	2,768(1)	169(2)
O(2w)—H(21w)...O(4w)	0,818(6)	1,972(7)	2,776(1)	167(2)
O(2w)—H(22w)...O(4w) ²	0,818(6)	2,012(8)	2,799(1)	162(2)
O(3w)—H(31w)...O(271) ¹	0,818(6)	1,807(7)	2,616(1)	170(2)
O(3w)—H(32w)...O(171) ³	0,818(6)	1,805(7)	2,620(1)	175(2)
O(4w)—H(41w)...O(272) ¹	0,818(6)	2,066(8)	2,866(1)	166(2)
O(4w)—H(42w)...O(172) ⁴	0,818(6)	2,041(7)	2,844(1)	167(2)
N(1)—H(1a)...O(2w)	0,92	2,09	2,924(1)	151

Примечание. Операторы симметрических преобразований атомов: ¹ $1/2-x, y-1/2, 1/2-z$; ² $1-x, -y, -z$; ³ $-x, -y, -z$; ⁴ $1+x, y, z$.

Параметры, характеризующие нитрогруппы, в пределах погрешности незначительно отличаются от аналогичных параметров, известных из литературных данных [6]. По отношению к бензольному ядру они повернуты разными двугранными углами: в первом анионе O(131)N(13)O(132) — 8,46°, O(151)N(15)O(152) — 5,81°; во втором анионе O(231)N(23)O(232) — 11,90°, O(251)N(25)O(252) — 2,46°.

Органический катион пиперидина сохраняет конформацию *кресла* с незначительным искажением из-за его участия в водородной связи. Расстояния C—C и углы C—C—C находятся в пределах: 1,5178(17)—1,5247(18) Å, 110,18(10)—111,63(11)°. Валентные линейные и угловые параметры в пределах погрешности согласуются с литературными данными [7].

Все молекулы воды участвуют в образовании трехмерной сетки межмолекулярных водородных связей типа OH...O и NH...O. Параметры, подтверждающие реальность водородных связей, приведены в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенфельд М.Л. сб. Коррозия и защита от коррозии. Т. 1. – М.: Итоги науки, 1971. – С. 156.
2. Персианцева В.П., Розенфельд М.Л., Гавриш Н.М. // Защита металлов. – 1971. – **1**, № 4. – С. 392.
3. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures // University of Göttingen, Germany, 1997.
4. Kuratieva N.V., Naumova M.I., Naumov D.Yu., Podberezskaya N.V. // Acta Crystallogr. – 2003. – **E59**. – P. i1 – i3.
5. Zhao Y.-J., Li X.-H., Wang S. // Acta Crystallogr. – 2005. – **E61**. – P. m671 – m672.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. – М.: Мир, 1987. – С. 566 – 589.
7. Miminoshvili E.B., Sobolev A.N., Miminoshvili K.E., Sakvarelidze T.N. // Acta Crystallogr. – 2004. – **E60**. – P. 319 – 321.