

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.733

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИГИДРАТА ГИДРОКАРБОНАТА
БИС[N-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ИМИНОДИАЦЕТАТО]КОБАЛЬТА(III) БАРИЯ
Ba(μ_4 -HCO₃)[*транс*(N)-Co(heida)₂] \cdot 2H₂O**© 2008 М. Цабель^{1*}, А.Л. Позняк², В.И. Павловский²¹Институт неорганической химии университета Регенсбурга, Германия²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Статья поступила 5 августа 2007 г.

С доработки — 5 ноября 2007 г.

Приготовлены кристаллы Ba[Co(heida)₂](HCO₃)₂·2H₂O (ромбическая сингония, $a = 9,4491(5)$, $b = 10,9719(5)$, $c = 19,6077(9)$ Å, $Z = 4$, пр. гр. $Rca2_1$) и расшифрована их структура по дифракции рентгеновских лучей. Атомы Co в комплексном анионе координированы двумя лигандами N-(2-гидроксиэтил)иминодиацетата (heida) посредством атома N и двух атомов O каждого лиганда. Атомы Ba и комплексные анионы образуют слой типа "пчелиные соты", связываясь тремя атомами O. Дополнительно "пчелиные соты" скреплены связями Ba с атомами O гидроксиэтильных групп. Атомы Ba, расположенные в ряд в пределах одного слоя, связаны друг с другом мостиковыми гидрокарбонатными группами HCO₃. КЧ атомов Ba равно 10 (одна молекула воды, 5 атомов O комплексных анионов по одному от каждого из ближайших соседей и 4 атома O гидрокарбонат-ионов).

Ключевые слова: кристаллическая структура, комплекс кобальта(III), гидрокарбонат бария, N-(2-гидроксиэтил)иминодиацетат-ион.

В настоящей статье описаны результаты рентгеноструктурного анализа комплекса Ba(μ_4 -HCO₃)[*транс*(N)-Co(heida)₂] \cdot 2H₂O (**I**), в котором ион N-(2-гидроксиэтил)иминодиацетата (heida, [N(CH₂CH₂OH)(CH₂CO₂)₂]²⁻) связывает атомы Co и Ba в двумерный координационный полимер, а ионы гидрокарбоната дополнительно объединяют атомы Ba в бесконечную цепочку.

В большинстве случаев исследованные координационные полимеры построены на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (H₄edta) или ее аналогов [1]. Диаминовый мостик в таких лигандах диктует определенное расположение карбоксильных групп вокруг атома металла. Октаэдрические бис-трихелатные комплексы с N-производными иминодиуксусной кислоты RN(CH₂CO₂H)₂ имеют строение *транс*(N)-типа с четырьмя карбоксильными группами, занимающими экваториальную плоскость. Такое строение невозможно для комплексов с лигандом edta. К тому же заместитель R может содержать атомы, способные связываться с внешнесферными атомами металла, что приводит к большему разнообразию координационных полимеров на основе таких комплексов. Имея это в виду, мы выполнили настоящее исследование в дополнение к работам [2, 3], где описаны структуры Ca[Co(heida)₂] \cdot 4H₂O (**II**) и Ca₃[Co(npda)₂] \cdot 13H₂O (**III**, npda — ион N-(2-карбоксиэтил)иминодиацетата).

Экспериментальная часть. Водный раствор соединения **II** [3] пропускали через колонку с катионитом Sephadex SP-25 в H⁺-форме и затем нейтрализовали с помощью BaCO₃ при нагревании. После фильтрования горячий раствор медленно охлаждали в сосуде Дьюара. Таким путем были получены кристаллы **I**, состав которых определен по результатам РСА.

* E-mail: manfred.zabel@chemie.uni-regensburg.de

Некоторые длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структуре **I**

| Связь | d | Связь | d | Связь | d |
|-------------------------|-----------|--------------------------|------------|-----------------|------------|
| Va(1)—O(4) | 2,835(2) | Va(1)—O(1w) | 2,826(2) | Co(1)—O(1) | 1,8955(19) |
| Va(1)—O(7) ^c | 2,729(2) | Va(1)—O(10) ^h | 2,775(2) | Co(1)—O(3) | 1,8915(18) |
| Va(1)—O(9) ^g | 2,842(2) | Va(1)—O(5) ^b | 3,083(2) | Co(1)—O(6) | 1,890(2) |
| Va(1)—O(11) | 2,824(2) | Va(1)—O(12) ^c | 2,9538(19) | Co(1)—O(8) | 1,9162(18) |
| Va(1)—O(12) | 3,058(2) | Va(1)—O(13) ^c | 3,020(3) | Co(1)—N(1) | 1,9950(19) |
| | | | | Co(1)—N(2) | 1,9655(19) |
| Угол | ω | Угол | ω | Угол | ω |
| O(1)—Co(1)—O(3) | 88,82(9) | O(3)—Co(1)—O(6) | 179,40(8) | O(6)—Co(1)—N(1) | 90,82(8) |
| O(1)—Co(1)—O(6) | 91,44(9) | O(3)—Co(1)—O(8) | 89,30(9) | O(6)—Co(1)—N(2) | 88,44(8) |
| O(1)—Co(1)—O(8) | 177,56(9) | O(3)—Co(1)—N(1) | 88,66(8) | O(8)—Co(1)—N(1) | 96,09(8) |
| O(1)—Co(1)—N(1) | 85,42(8) | O(3)—Co(1)—N(2) | 92,08(8) | O(8)—Co(1)—N(2) | 85,39(8) |
| O(1)—Co(1)—N(2) | 93,12(8) | O(6)—Co(1)—O(8) | 90,46(9) | N(1)—Co(1)—N(2) | 178,35(8) |

Примечание. Операции симметрии для эквивалентных атомов: ^a $-x-0,5, y, z-0,5$; ^b $-x-0,5, y, z+0,5$; ^c $0,5-x, y, z+0,5$; ^d $0,5-x, y, z-0,5$; ^e $0,5+x, -y, z$; ^f $x+1, y, z$; ^g $x-0,5, -y, z$; ^h $x-1, y, z$.

Параметры элементарной ячейки и трехмерный набор интенсивностей отражений получены для монокристалла **I** размером $0,30 \times 0,25 \times 0,11$ мм на дифрактометре STOE-IPDS (излучение MoK_α , графитовый монохроматор) при температуре 297(1) К. Кристаллы $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BaCoN}_2\text{O}_{15}$ ($M = 642,58$) ромбические: $a = 9,4491(5)$, $b = 10,9719(5)$, $c = 19,6077(9)$ Å, $V = 2032,82(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2,099$ г/см³, $\mu_{\text{Mo}} = 2,824$ мм⁻¹, $F(000) = 1268$, пр. гр. $Pca2_1$. Всего зарегистрировано 19920 рефлексов (θ 2,08—26,80°, интервал индексов $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-24 \leq l \leq 24$), из них 4314 независимых рефлексов ($R_{\text{int}} = 0,0297$). Поправка на поглощение учитывалась численным методом по форме кристалла ($T_{\text{min}} = 0,3685$, $T_{\text{max}} = 0,7843$).

Структура расшифрована прямым методом (SIR-97 [4]) и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (SHELX-97 [5]). Атомы Н бикарбонат-ионов локализовать не удалось; у молекул воды и гидрокси-групп они найдены из разностного синтеза Фурье, за исключением одного из них у O(2w). Атомы Н групп CH_2 помещены в соответствии с геометрией и уточнены по модели "наездника" [5]. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0,0172$, $wR_2 = 0,0464$ для 4284 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,0174$, $wR_2 = 0,0465$ для всех отражений (305 уточняемых параметров), $\text{GOOF} = 1,133$. Максимальная и минимальная остаточная электронная плотность составляют 0,607 и $-0,283$ е⁻Å⁻³ соответственно. Некоторые длины связей и валентные углы приведены в таблице. Кристаллохимическая информация для **I** депонирована в Кембриджском центре структурных данных (CCDC 665891).

Молекулярная графика выполнена с помощью программы PLATON [6].

Результаты и их обсуждение. Структура **I** состоит из атомов Ва, комплексных анионов *транс*(N)-[Co(heida)₂]⁻, гидрокарбонат-ионов и молекул воды (рис. 1). Октаэдрическое окружение атома Со образуют атомы N(1), O(1) и O(3) лиганда heida, занимающие вершины одной грани, и атомы N(2), O(6) и O(8) второго лиганда heida, расположенные в вершинах противоположной грани, при этом атомы N находятся в *транс*-позициях друг к другу (см. рис. 1). Подобное расположение соответствует *транс*-граневому (*транс*(N), *фац*-) изомеру, который является единственным для *бис*-трихелатных комплексов N-замещенной иминодиуксусной кислоты. Длины связей Со—N и Со—O в координационном октаэдре структуры **I** весьма близки к таковым для изученных ранее комплексов кобальта(III) этого типа, например **II** и **III** [2, 3]. С другой стороны, в комплексах кобальта(II) [Co(heida)(H₂O)]_n и [Co(heida)₂]²⁻ длины этих связей существенно больше [7, 8]. Такое соотношение вообще характерно для комплексов Со(II) и Со(III) с аминополикарбонowymi кислотами [9]. Поэтому несомненно, что в кристаллах **I**

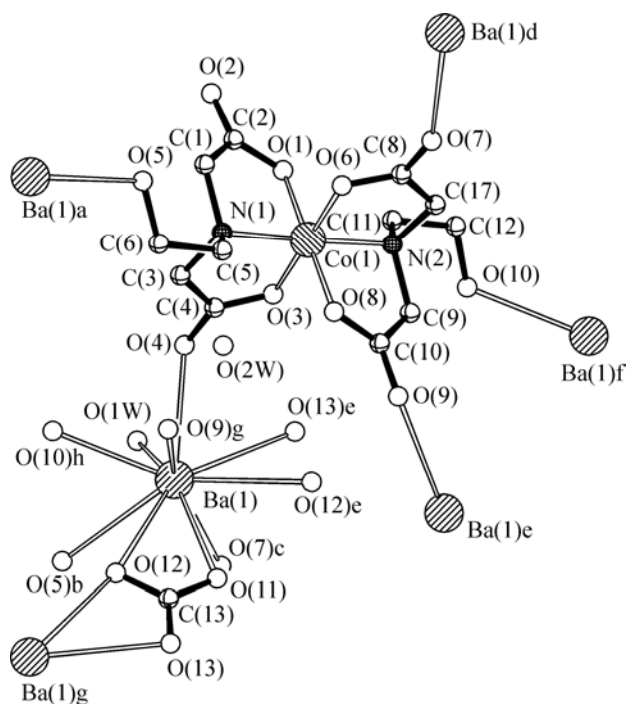
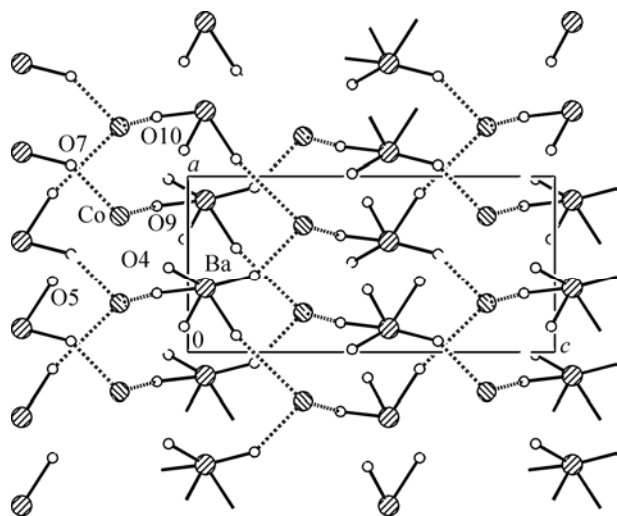


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Ba}[\text{Co}(\text{heida})_2] \times (\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Операции симметрии для эквивалентных атомов приведены в таблице

присутствуют однозарядные комплексные анионы $[\text{Co}(\text{heida})_2]^-$ (в дальнейшем А для краткости). Кристаллы **I** также содержат бикарбонат-ионы HCO_3^- , источником которых служил использованный в синтезе карбонат бария. Хотя протон вблизи группы CO_3 не был локализован в рентгеноструктурном эксперименте, его наличие следует из соображений электронейтральности, поскольку в структуре **I** на один катион Ba^{2+} приходится по одному аниону А и одной группе CO_3 .

Каждый анион А соединен с тремя атомами Ва посредством карбонильных атомов кислорода O(4), O(7) или O(9). С другой стороны, каждый атом Ва присоединяет по одной соответствующей карбоксильной группе каждого из трех соседних анионов.

В структуре **I** с определенным набором операций симметрии такое правило "три к одному" приводит к образованию шестичленных циклов из трех анионов А и трех атомов Ва, чередующихся между собой. Циклы имеют общие сегменты, и вследствие этого они объединяются в бесконечную мозаику "пчелиные соты" (a honeycomb layer), параллельную плоскости *ac*, в которой каждый атом металла является узлом искаженного шестиугольника. Атомы Ва связаны также с атомами O(5) и O(10) гидроксиэтильных групп анионов А. Расстояние атома Со до этих атомов О составляет 5,03 и 4,94 Å соответственно, тогда как расстояния до карбонильных атомов О находятся в пределах $3,90 \pm 0,01$ Å. Поэтому атомы O(5) и O(10) объединяют атомы Ва и Со, принадлежащие смежным шестиугольникам одного слоя, причем образуются зигзагообразные цепочки Ва—Со—Ва—Со—Ва—Со—Ва, скрепляющие "пчелиные соты". Фрагмент результирующего слоя изображен на рис. 2, причем для простоты показаны только атомы Ва, Со и упомянутые выше атомы кислорода, непосредственно участвующие в образовании слоя. Пунктирные линии Со—О обозначают принадлежность атомов к одному комплексу, но не связь между ними. Возможно альтернативное описание полимерного слоя ВаА в структуре **I**.

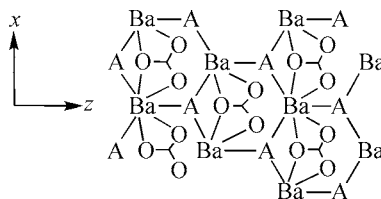


Как показывает рис. 2, с помощью атомов O(4), O(5), O(7) и O(10) образуется мозаика из четырехугольников, в вершинах которых находятся атомы Ва или Со. Подобную мозаику называют "проволочной сеткой" (a chicken-wire sheet). Атомы O(9), принадлежащие комплексам А одной сетки, связаны с атомами Ва другой сетки, несколько смещенной вдоль оси *a*, и таким образом формируются слои, идентичные описанным выше.

Ионы HCO_3^- объединяют атомы Ва в цепочку в направлении оси *a*, связываясь с ни-

Рис. 2. Схематическое строение слоя $\text{Ba}[\text{Co}(\text{heida})_2]^+$ в структуре **I**

ми всеми томами О, как схематично изображено ниже, вместе с несколькими шестичленными циклами.



Наименьшее расстояние между двумя атомами Ва одного слоя (они объединены карбонатной группой) равно 5,96 Å. В ближайшем окружении атома Ва имеются 4 атома О ионов HCO_3^- , атом О(1w) молекулы воды и 5 атомов О соседних анионов А (по одному от каждого из них), поэтому координационное число атома Ва равно 10. Слои состава $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_3)] \times [\text{Co}(\text{heida})_2]$ располагаются друг над другом в направлении оси *b*. В пространство между слоями попадают атомы О(2), О(1w) и О(2w). По-видимому, водородные связи между этими атомами объединяют отдельные слои в трехмерный каркас.

В заключение сравним известные данные о структурах **II** и **III** [2, 3] с результатами настоящей работы. Анионная часть кристаллов **II** содержит только комплексы А, напротив, в кристаллах **I** имеются еще ионы HCO_3^- . Это кажется удивительным, так как оба соединения получали аналогичным способом по реакции карбоната металла с раствором протонированных комплексов $\text{H}[\text{Co}(\text{heida})_2]$. По-видимому, чтобы приготовить соединение $\text{Ba}[\text{Co}(\text{heida})_2]_2$, аналогичное **II**, необходимо проводить кристаллизацию из достаточно кислой среды, чтобы вызвать распад ионов HCO_3^- . Структура **II** построена из слоев состава $\text{Ca}[\text{Co}(\text{heida})_2]^+$ и отдельных анионов А. Формирование слоев обязано связям атомов Са с карбонильными атомами О четырех соседних комплексов А; при этом атомы О гидроксизтильных групп не участвуют в связях Са—О либо Со—О. Результирующий слой имеет вид "проволочной сетки".

Каждый из тридентатных лигандов L в комплексах **I—III**, а также $\text{Ca}[\text{Co}(\text{ida})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [10] (ida — ион иминодиацетата) замыкает с атомом Со два пятичленных глицинатных цикла, сопряженных по атому N. Анализируя форму циклов в этих комплексах, можно заключить, что, как правило, один из циклов практически плоский, а другой значительно деформирован, что отражается среди прочего на величине торсионного угла О—Со—N—С. Характерным примером являются значения углов О(6)—Со(1)—N(2)—С(7) и О(8)—Со(1)—N(2)—С(9) в структуре **I**, равные 0,9 и 28,5°. Между тем для свободного комплекса типа *транс*(N)- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2]$ следует ожидать значений 15 и -15° [2]. Наиболее близок к такой симметричной форме с одинаковым искажением циклов один из комплексов А в структуре **II** (торсионные углы 16,5 и -12,6°). Интересно, что именно этот комплекс участвует в формировании координационного полимера, тогда как для изолированного комплекса А торсионные углы равны 29,4 и 3,4°. Поэтому не следует считать, что сильное искажение одного из глицинатных циклов вызвано в основном лишь связью атома О цикла с внешнесферным атомом металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сержкин В.Н., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. // Координац. химия. – 1995. – **21**, № 4. – С. 253.
2. Гладких О.П., Позняк А.Л., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. // Там же. – 1997. – **23**, № 4. – С. 272.
3. Засурская Л.А., Полякова И.Н., Позняк А.Л. и др. // Кристаллография. – 1998. – **43**, № 2. – С. 262.
4. Altomare A., Burla M.C., Carnalli M. et al // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**, N 1. – P. 115 – 119.
5. Sheldrick G.M. SHELX-97. University of Göttingen, Germany, 1997.
6. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**, N 1. – P. 7 – 13.
7. Цабель М., Позняк А.Л., Павловский В.И. // Журн. структур. химии. – 2005. – **45**, № 5. – С. 994 – 998.
8. Полякова И.Н., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А. // Координац. химия. – 1982. – **8**, № 9. – С. 1268.
9. Порай-Кошиц М.А., Польшова Т.Н. // Там же. – 1984. – **10**, № 6. – С. 725 – 772.
10. Кузьменко И.В., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А., Позняк А.Л. // Там же. – 1992. – **18**, № 6. – С. 620.