

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54-386:[546.733]:549.736

ОКТАЭДР ИЛИ ТРИГОНАЛЬНАЯ ПРИЗМА?  
УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  $fac$ - $Co(NH_2C_2H_4O)_3 \cdot 3H_2O$ © 2010 А.В. Вировец<sup>1\*</sup>, Ю.А. Михайленко<sup>2</sup>, Е.В. Пересыпкина<sup>1</sup>,  
С.В. Ткачев<sup>1</sup>, Т.Г. Черкасова<sup>2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кузбасский государственный технический университет", Кемерово

Статья поступила 18 февраля 2009 г.

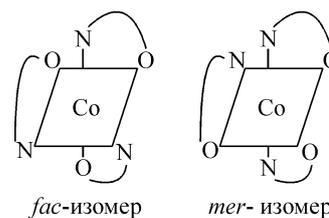
Синтезировано соединение  $fac$ - $[Co(NH_2CH_2CH_2O)_3] \cdot 3H_2O$  (I) и определена его кристаллическая структура. Кристаллографические данные  $C_6H_{24}CoN_3O_6$ :  $a = 14,5236(3)$ ,  $c = 4,9346(2)$  Å,  $V = 901,43(5)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 90$  К, пр. гр.  $R3$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,620$  г/см<sup>3</sup>. В комплексе октаэдрическое окружение атома  $Co(III)$  образуют три моноэтаноламиновых лиганда с помощью атомов N и O. Структура разупорядочена таким образом, что две противоположные ориентации октаэдра  $CoN_3O_3$  налагаются друг на друга с разворотом.

**Ключевые слова:** кобальт, кристаллическая структура, водородные связи, разупорядоченность.

Данная работа продолжает исследования так называемой красно-фиолетовой модификации внутрикомплексного соединения  $[Co(mea)_3] \cdot 3H_2O$ , где  $mea = NH_2CH_2CH_2O^-$ , анион депротонированного моноэтаноламина (МЭА). Комплексные соединения кобальта с МЭА изучаются с 1941 г. [1], при этом различные исследователи дают противоречивые сведения о составе, изомерии и степени окисления кобальта. В работах В.В. Удовенко и В.Н. Евреева [2–4] показано, что комплекс состава  $[Co(mea)_3] \cdot 3H_2O$  (I) кристаллизуется в виде двух кристаллических модификаций — сине-фиолетовой и красно-фиолетовой. А.П. Гуля с соавторами [5] показали, что эти две модификации представляют собой  $fac$ - и  $mer$ -изомеры:

Проведенное ими исследование методом ЯМР <sup>59</sup>Co растворов комплексов показало, что красно-фиолетовому  $fac$ -изомеру отвечает сигнал  $\delta(^{59}Co) = 2000$  м.д, а сине-фиолетовому  $mer$ -изомеру — сигнал с  $\delta(^{59}Co) = 1841$  м.д. Кроме того, теми же авторами расшифрована кристаллическая структура красно-фиолетовой модификации [5], в которой обнаружена позиционная разупорядоченность  $NH_2$ -групп и атомов кислорода. При этом один из вариантов интерпретации разупорядоченной структуры предполагает тригонально-призматическое строение координационного узла  $CoN_3O_3$ , нехарактерное для комплексов кобальта(III) с бидентатно-циклическими лигандами.

Дифракционное исследование в [5] было выполнено при комнатной температуре, поэтому тепловое движение атомов в сочетании с разупорядоченностью снижает надежность интерпретации дифракционной картины. В данной работе мы предприняли низкотемпературное дифракционное исследование структуры I с целью уточнения кристаллической структуры, сопровождаемое характеристикой образца методом ЯМР <sup>59</sup>Co.



\* E-mail: vir@niic.nsc.ru

**Экспериментальная часть. Синтез I.** К раствору, содержащему 1,00 г (0,01 моль)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,471 г (0,01 моль)  $\text{KOH}$ , добавляли 4,11 г (0,06 моль) МЭА. Полученный осадок отфильтровывали, промывали спиртом, высушивали на воздухе. Найдено, %:  $\text{Co}$  20,1. Для  $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{CoN}_3\text{O}_6$  вычислено, %:  $\text{Co}$  19,6. Кобальт определяли гравиметрическим методом в виде  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Спектры ЯМР**  $^{59}\text{Co}$  сняты на спектрометре MSL300 Bruker на частоте 71,2 МГц. Для съемки использовали водные растворы комплексов. Химические сдвиги рассчитаны относительно сигнала  $^{59}\text{Co}$  в спектре водного раствора  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

**Электронные спектры поглощения** снимали на спектрофотометре SPECORD UV VIS.

**Рентгеноструктурный анализ.** Дифракционное исследование выполнено при температуре 90 К на автоматическом дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором и низкотемпературной приставкой KryoFlex. Дифракционные данные получены по стандартной методике от игольчатого кристалла красно-фиолетового цвета. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [ 6 ].

Для расшифровки структуры была использована модель, взятая из [ 5 ], в которой исправлены опечатки в координатах  $x$  и  $z$  " $\text{H}_2\text{O}$ " (перед ними пропущен знак "-"). Далее модель была модифицирована (см. ниже). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXTL [ 7 ]. Атомы водорода не удалось локализовать из-за разупорядоченности атомов N и O. Координаты атомов приведены в табл. 2, основные длины связей приведены в табл. 3.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно данным ЭСП и ЯМР спектроскопии, исследованное соединение представляет собой *fac*- $[\text{Co}(\text{mea})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В ЭСП раствора **I** наблюдаются две

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **I**

Эмпирическая формула	$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{CoN}_3\text{O}_6$
Молекулярная масса	293,21
Температура, К	90,0(2)
Излучение, $\lambda$ , Å	$\text{MoK}_\alpha$ (0,71073)
Сингония	Тригональная
Пр. гр.	$R\bar{3}$
$Z$	3
$a, c$ , Å	14,5236(3), 4,9346(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	901,43(5)
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,620
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,447
$F(000)$	468
Размеры кристалла, мм	0,03 × 0,03 × 0,63
Область сбора данных по $\theta$ , град.	2,80—31,03
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20$ , $-19 \leq k \leq 17$ , $-7 \leq l \leq 5$
Измерено отражений	21076
Независимых отражений	1080
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	1053 ( $R_{\text{int}} = 0,0254$ )
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Число уточняемых параметров	68
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0330
$wR_2$ (все отражения)	0,0908
GOOF (все отражения)	1,191
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	-0,430/0,557

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов, факторы занятости позиций и тепловые параметры в структуре I

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}^*$
Co1	0,0000	0,0000	0,00034(14)	0,00760(16)
N1A **	0,1269(5)	0,0574(5)	-0,2224(11)	0,0129(12)
O1A **	0,0762(4)	0,1243(4)	0,2239(9)	0,0127(10)
N1B ***	0,1240(7)	0,0468(7)	0,2262(17)	0,0043(17)
O1B ***	0,0851(8)	0,1255(8)	-0,217(2)	0,023(2)
C1	0,1901(3)	0,1695(3)	0,1567(8)	0,0369(11)
C2	0,1966(2)	0,1699(2)	-0,1527(6)	0,0143(6)
O1W	0,05550(19)	-0,56601(18)	0,0860(5)	0,0208(5)

\*  $U_{\text{экв}}$  определен как одна треть следа нормализованного тензора  $U_{ij}$ .

\*\* Кратность занятости позиции 65 %.

\*\*\* Кратность занятости позиции 35 %.

Т а б л и ц а 3

Длины связей и некоторые валентные углы в I

Связь	Длина, Å	Угол	Величина, град.	Угол	Величина, град.
Co(1)—N(1A)	1,940(6)	O(1A)—Co(1)—N(1A)	86,8(2)	O(1A)—C(1)—N(1B)	62,5(4)
Co(1)—O(1A)	1,924(5)	N(1B)—Co(1)—O(1B)	86,8(4)	O(1A)—C(1)—C(2)	106,2(3)
Co(1)—N(1B)	1,930(9)	C(2)—N(1A)—Co(1)	108,8(3)	C(2)—C(1)—N(1B)	102,8(4)
Co(1)—O(1B)	1,936(11)	C(1)—O(1A)—Co(1)	106,2(3)	N(1A)—C(2)—C(1)	102,9(3)
N(1A)—C(2)	1,469(7)	C(1)—N(1B)—Co(1)	101,8(5)	O(1B)—C(2)—N(1A)	57,2(5)
O(1A)—C(1)	1,480(6)	C(2)—O(1B)—Co(1)	110,1(6)	O(1B)—C(2)—C(1)	99,4(5)
N(1B)—C(1)	1,583(9)				
O(1B)—C(2)	1,447(11)				
C(1)—C(2)	1,530(5)				

полосы поглощения, которые, с учетом данных РСА, мы отнесли к  $d-d$ -переходу 27 500 и 20 500  $\text{см}^{-1}$  в октаэдрическом поле лиганда. В спектре ЯМР  $^{59}\text{Co}$  свежеприготовленного раствора  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  была зафиксирована одна резонансная линия  $\delta (^{59}\text{Co}) = 2029$  м.д., что достаточно хорошо согласуется с данными [5] для *fac*-изомера. Изомеризация *fac-mer* не наблюдается.

В пространственной группе  $R\bar{3}$  атом кобальта лежит на оси третьего порядка, связывающей три лиганда депротонированного МЭА. Таким образом, имеется по одному независимому атому азота и кислорода лигандов. В модели [5] атом кислорода МЭА разупорядочен по двум позициям с равным весом, в то время как атом азота упорядочен. Авторы интерпретируют полученную картину как "наложение двух равновероятных полиэдрических изомеров  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с октаэдрическим и тригонально-призматическим окружением  $\text{Co(III)}$  соответственно" [5]. Проведенное нами уточнение координат всех неводородных атомов в анизотропном приближении приводит к величине  $R_1 = 0,0465$ . При этом максимальный пик ( $Q1$ ) на карте разностной электронной плотности имеет величину  $1,38 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ . Анализ его расположения наводит на мысль о том, что это ни что иное, как второе положение атома азота или кислорода, не замеченное авторами [5]. "Расщепление" атома N по двум позициям, одна из которых такая же, как и в [5], а вторая отвечает пику  $Q1$ , приводит к снижению фактора расходимости. Далее встает проблема различения позиций кислорода и азота, затрудненная близостью атомных факторов рассеяния. Для этого мы проанализировали уточненные длины связей Co с донорными атомами МЭА в полученной нами модели. По данным Кембриджской базы

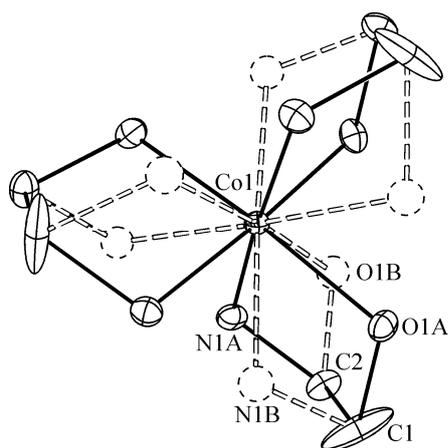


Рис. 1. Строение комплекса в I (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности).

Положение минорной компоненты показано штриховыми линиями

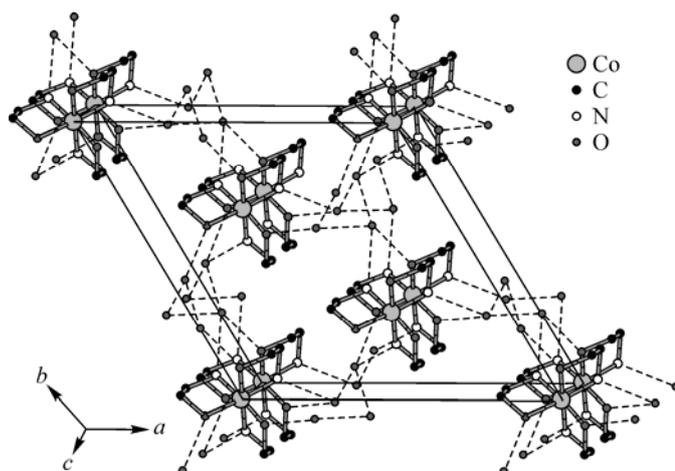


Рис. 2. Упаковка молекул в структуре I.

Показано только одно положение разупорядоченного лиганда МЭА с весом 65 %. Укороченные контакты O...O и N...O, отвечающие водородным связям, изображены штрихами

структурных данных [ 8 ] в восьми кристаллических структурах, содержащих 32 циклических фрагмента  $\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ , связи  $\text{Co}-\text{N}$  в среднем длиннее  $\text{Co}-\text{O}$  (1,95[ 2 ] и 1,91[ 4 ] Å), хотя распределения и перекрываются. На основании этого мы поместили атом N во второе положение атома O и, соответственно, атом O в позицию Q1, отвечающую второму положению атома N. Это привело к дальнейшему снижению  $R$ -фактора. Последующее уточнение кратностей занятости позиций разупорядоченных атомов с фиксацией изотропных параметров атомных смещений привело к величинам 0,65 и 0,35. Окончательное уточнение в анизотропном для основной компоненты приближении с фиксацией факторов занятости позволяет снизить величину  $R_1$  до 0,0330, т.е. более чем на 1 % по сравнению с исходной. В полученной нами модели длины связей  $\text{Co}-\text{N}$  превышают таковые для  $\text{Co}-\text{O}$  в согласии с литературными данными.

Таким образом, полученные нами структурные данные не подтверждают существование тригонально-призматического изомера I. По нашему мнению, в кристалле с разным весом (65 и 35 %) "налагаются друг на друга" два октаэдрических *fac*-комплекса (рис. 1). Они ориентированы противоположным образом относительно оси третьего порядка полярной гр. гр.  $R\bar{3}$ .

Упаковка в кристалле показана на рис. 2. К сожалению, нам не удалось локализовать атомы водорода, поэтому о водородных связях можно судить лишь по расстояниям  $\text{N}\dots\text{O}$  и  $\text{O}\dots\text{O}$ . Молекулы сольватной воды образуют спирали с расстоянием  $\text{O}\dots\text{O}$  2,744 Å. Кроме того, OH- и  $\text{NH}_2$ -группы комплексных молекул также образуют водородные связи с сольватными молекулами воды, причем разупорядоченность им не противоречит. Соответствующие расстояния составляют:  $\text{O}\dots\text{O}$  2,667,  $\text{N}\dots\text{O}$  3,161 Å (ориентация с весом 65 %), 3,120 и 2,700 Å (ориентация с весом 35 %). Иными словами, в одной ориентации комплекса молекула воды образует сильную водородную связь с OH-группой и слабую — с  $\text{NH}_2$ -группой, в другой ориентации наоборот. При этом сама молекула воды может также менять ориентацию, но отсутствие информации о расположении атомов водорода не позволяет судить об этом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brintzger H., Hesse B. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1941. – 248. – S. 35.
2. Удовенко В.В., Евреев В.Н. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1963. – 6, № 1. – С. 11.
3. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Журн. неорган. химии. – 1969. – 14, № 6. – С. 1581.
4. Евреев В.Н. // Там же. – 1967. – 12, № 8. – С. 2111.
5. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г. и др. // Докл. АН СССР. – 1989. – 305, № 3. – С. 627.
6. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990—2004.
7. Bruker, SHELXTL. Version 6.22. Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA, 2003.
8. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Des. Autom. News. – 1993. – 8, N 1. – P. 31 – 37.