

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА бис[Ва(Ает)(ОН)₂]₂бис(Ает)·4Н₂ОЭ.Б. Миминошвили¹, К.Э. Миминошвили¹, Л.А. Беридзе²,
С.Р. Зазашвили²¹Грузинский технический университет, Тбилиси

E-mail: mimino@gtu.ge

²Тбилисский государственный медицинский университет

Статья поступила 12 сентября 2012 г.

С доработки — 20 октября 2012 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла состава $[\text{Ba}_2(\text{Aet}^-)_2 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{Aet}^-) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Aet}^- = (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2)^-$, анион этазола (2-(*para*-аминобензолсульфамидо)-5-этил-1,3,4-тиадиазола). Кристаллы комплекса моноклинные, пространственная группа симметрии $P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 9,793(2)$, $b = 15,408(4)$, $c = 22,553(6)$ Å; $\beta = 94,98(2)^\circ$, $R = 0,047$. Независимая часть структурной формулы соединения — $[\text{Ba}(\text{Aet})(\text{OH})_2]_2(\text{Aet}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изоструктурна аналогичному соединению с атомом Sr. Анион этазола координирован к атому металла-комплексообразователя атомами кислорода и азота с образованием четырехчленного цикла.

Ключевые слова: комплексные соединения, рентгеноструктурный анализ, Ва(II), Sr(II), этазол, сульфаниламиды.

Настоящая работа является продолжением исследований строения сульфаниламидсодержащих комплексов металлов. В ранее опубликованной работе [1] изучено строение бис[$\text{Sr}(\text{Aet})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. Было установлено, что по данным элементного и рентгенофазового анализов I этапа компонент независимой части кристаллической ячейки $\text{Sr}(\text{Aet})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1] и исследуемый комплекс Ва(II) являются изоструктурными, т.е. для соединения Ва(II) следовало считать справедливым формулу $\text{Ba}(\text{Aet})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Однако на следующем этапе структурного анализа установили, что в структуре фиксируется только 7 молекул воды, что оказалось провоцирующим фактором для повторной и полной расшифровки структуры Ва(II).

Кристаллографические данные. Брутто-формула $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Ba}_2\text{N}_{16}\text{O}_{22}\text{S}_8$, формульный вес $M_r = 1660,3$, симметрия моноклиная, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 2$; $T = 293$ К, $a = 9,793(2)$, $b = 15,408(3)$, $c = 22,553(6)$ Å, $\beta = 94,98(2)^\circ$, $V = 3390(1)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,63$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1,48$ мм⁻¹. Набор экспериментальных данных получен при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре SYNTEX P-1 (λMoK_α 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Метод съемки — $\theta/2\theta$ -сканирование ($2\theta_{\text{max}} = 49^\circ$). Из 4247 независимых отражений в уточнении использовали 4183 $I \geq 2\sigma(I)$. Модель структуры для 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 с учетом наложения длин связей атомов Н. Окончательное значение R-фактора 0,047. В расчетах использован комплекс программ SHELXTL [2]. Все полученные результаты представлены в виде информационного кристаллографического файла (CIF) и помещены в Кембриджский центр кристаллографических данных под номером CCDC

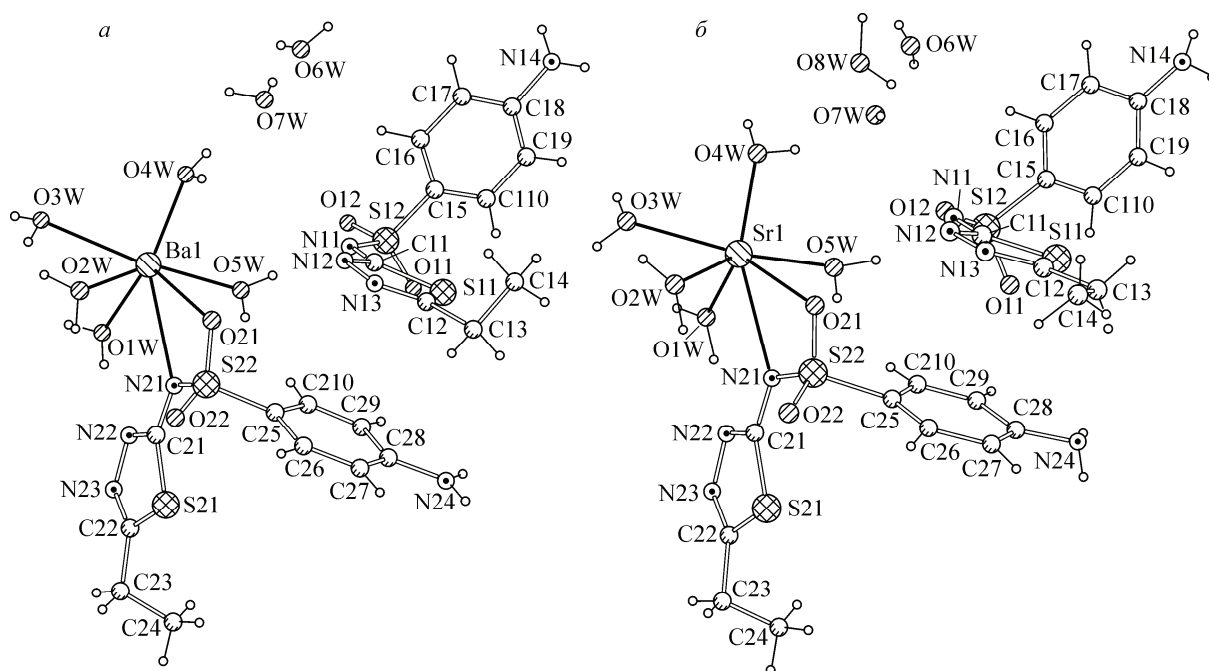


Рис. 1. Распределение и нумерация атомов независимой части структуры $[\text{Ba}(\text{Aet})(\text{OH}_2)_5](\text{Aet}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а); $[\text{Sr}(\text{Aet})(\text{OH}_2)_5](\text{Aet}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б)

906657. Обозначения атомов независимой части структуры показаны на рис. 1, а, длины связей и значения валентных углов в структуре бис $[\text{Ba}(\text{Aet})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ приведены в табл. 1.

Описание структуры. Структура исследованного соединения бис $[\text{Ba}(\text{Aet})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ принадлежит к типу ионных. В соединении кристаллографически независимая структурная единица содержит комплексный катион $[\text{Ba}(\text{Aet})(\text{OH}_2)_5]^+$, один анион этазола (Aet^-) и две молекулы кристаллизационной воды (см. рис. 1, а).

Координационное число $\text{Ba}(\text{II})$ равно девяти. В координационной сфере четыре позиции с монодентатной функцией занимают атомы кислорода молекул воды. Следующие четыре места с бидентатно-мостиковой функцией заняты атомами кислорода молекул воды и SO_2 групп-

Т а б л и ц а 1

Некоторые межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структуре $[\text{Ba}(\text{Aet})(\text{OH}_2)_5](\text{Aet}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Ba—O(1W)	2,791(11)	O(1W)BaO(2W)	104,4(3)	O(2W)BaO(21)	59,8(2)	O(4W)BaO(21)	80,2(2)
Ba—O(2W)	2,867(7)	O(1W)BaO(3W)	71,4(3)	O(2W)BaN(21) ¹	73,8(4)	O(4W)BaN(21) ¹	143,7(4)
Ba—O(3W)	2,817(11)	O(1W)BaO(4W)	102,6(2)	O(2W)BaO(2W) ¹	91,5(4)	O(4W)BaO(2W) ¹	71,3(4)
Ba—O(4W)	2,785(7)	O(1W)BaO(5W)	82,5(3)	O(2W)BaO(21) ¹	62,1(3)	O(4W)BaO(21) ¹	125,5(3)
Ba—O(5W)	2,615(9)	O(1W)BaO(21)	136,9(6)	O(3W)BaO(4W)	82,1(3)	O(5W)BaO(21)	135,8(3)
Ba—O(21)	2,802(8)	O(1W)BaN(21) ¹	71,9(3)	O(3W)BaO(5W)	136,2(2)	O(5W)BaN(21) ¹	73,8(4)
Ba—N(21) ¹	2,934(8)	O(1W)BaO(2W) ¹	159,5(4)	O(3W)BaO(21)	66,3(4)	O(5W)BaO(2W) ¹	77,2(4)
Ba—O(21) ¹	2,949(14)	O(1W)BaO(21) ¹	118,5(6)	O(3W)BaN(21) ¹	73,8(4)	O(5W)BaO(21) ¹	82,5(3)
Ba—O(2W) ¹	2,975(10)	O(2W)BaO(3W)	79,1(2)	O(3W)BaO(2W) ¹	126,5(4)	O(21)BaN(21)	47,64(3)
Ba—Ba ¹	4,079(8)	O(2W)BaO(4W)	139,8(3)	O(3W)BaO(21) ¹	141,0(3)	O(21)BaN(21) ¹	128,9(3)
		O(2W)BaO(5W)	142,7(3)	O(4W)BaO(5W)	69,9(2)		

О к о н ч а н и е т а б л . 1

Связь	<i>d</i> (I)	<i>d</i> (II)	Связь	<i>d</i> (I)	<i>d</i> (II)	Связь	<i>d</i> (I)	<i>d</i> (II)
C(4)—C(3)	1,514(9)	1,481(10)	N(3)—N(2)	1,381(7)	1,395(8)	N(1)—S(2)	1,587(7)	1,580(6)
C(3)—C(2)	1,523(10)	1,501(9)	S(1)—C(1)	1,747(10)	1,753(8)	S(2)—O(1)	1,439(13)	1,449(14)
C(2)—N(3)	1,288(10)	1,295(8)	N(2)—C(1)	1,284(6)	1,314(8)	S(2)—O(2)	1,460(11)	1,450(9)
C(2)—S(1)	1,719(4)	1,727(9)	C(1)—N(1)	1,381(6)	1,357(8)	S(2)—C(5)	1,751(12)	1,706(9)
Угол	ω (I)	ω (II)	Угол	ω (I)	ω (II)	Угол	ω (I)	ω (II)
C(4)C(3)C(2)	114,2(5)	115,9(7)	S(1)C(1)N(1)	125,2(4)	127,2(5)	N(1)S(2)C(5)	109,3(4)	109,0(4)
C(3)C(2)S(1)	121,8(6)	121,6(5)	N(2)C(1)N(1)	120,2(6)	121,0(5)	O(1)S(2)O(2)	115,1(6)	115,7(6)
C(3)C(2)N(3)	122,5(4)	123,8(6)	N(3)N(2)C(1)	112,5(6)	113,8(5)	O(1)S(2)C(5)	106,8(9)	108,5(9)
N(3)C(2)S(1)	115,6(5)	114,5(5)	C(1)N(1)S(2)	122,1(6)	120,8(6)	O(2)S(2)C(5)	107,3(6)	106,2(7)
C(2)N(3)N(2)	111,9(4)	112,1(6)	N(1)S(2)O(1)	112,6(6)	103,2(8)	S(2)C(5)C(6)	119,2(8)	120,6(6)
C(2)S(1)C(1)	85,5(4)	87,8(4)	N(1)S(2)O(2)	105,5(8)	113,9(6)	S(2)C(5)C(10)	120,1(5)	121,8(5)
S(1)C(1)N(2)	114,5(4)	111,8(5)						

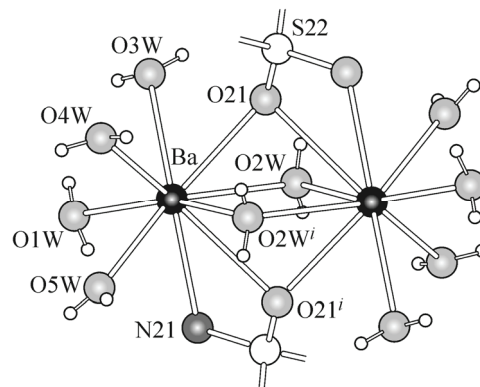
¹_{-x+1, -y+1, -z+1.}

ровок координированного иона этазола. Эти атомы кислорода (O(2W), O(2W)^{*i*}; O(21), O(21)^{*i*} (*i* = -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1)) связаны между собой центром симметрии. Заполнение координационного числа до девяти осуществляется атомом азота N(21) того же иона этазола. Мост, образованный кислородными атомами между связанными центром симметрии ионами Ba—Ba^{*i*}, способствует получению димерного катиона [(H₂O)₄Ba(OH₂)(Acet)₂(H₂O)Ba(OH₂)₄]²⁺ (рис. 2).

Найденные длины связей Ba—Lig (в пределах 2,615(9)—2,975(10) Å) сравнимы с расстоянием, найденным другими исследователями [3, 4]. Расстояние Ba—Ba^{*i*} 4,079(8) Å в димере меньше указанного в литературе аналогичного расстояния (4,124(2) Å [5] и 4,1386(17) Å [6]). Оно также на 0,273 Å меньше наименьшего расстояния между атомами бария в структуре металла — 4,352 Å.

Анионы этазола образуются депротонированием —NH-группы. Один из них (I) — внешнесферный анион, другой (II) координирован к иону металла атомами N(21) и O(21), выполняя роль мостикового бидентатно-циклического лиганда. В образующемся четырехчленном цикле угол N(21)BaO(21) равен 47,64(3)° (является наименьшим среди резко отличающимися углами у иона металла). В литературе известно в четырехчленном цикле и меньшее значение угла у иона бария с координационным числом девять, например, 44,09(6)° [5]. Пяти- и шестичленные кольца имеют практически плоское строение. Расстояния C—C и углы C—C—C в бензольном ядре находятся в пределах: I — 1,328(11)—1,412(10) Å, 119,1(10)—122,1(7)°; II — 1,35(2)—1,406(6) Å, 117,5(8)—122,2(7)°. Двугранные углы между плоскостями бензольного и пиримидинового колец (угол ванны — Θ) равны: 85,76° (I) и 92,53° (II). Двугранные углы (угол *gosh*-конформации — Φ) между C(5)S(2)N(1) и S(2)N(1)C(1) равны 63,15° (I) и 71,34° (II). Различие в кристаллохимической роли анионов этазола (координированного и внешнесферного) сказывается на геометрии некоторых фрагментов анионов.

Рис. 2. Строение центросимметричного катиона [(H₂O)₄Ba(OH₂)(Acet)₂(H₂O)Ba(OH₂)₄]²⁺ (*i* = -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1)



Т а б л и ц а 2

Параметры водородных связей в структуре $[\text{Ba}(\text{Aet})(\text{OH}_2)_5](\text{Aet}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D—H...A	$d(\text{D—H}), \text{Å}$	$d(\text{H...A}), \text{Å}$	$d(\text{D...A}), \text{Å}$	Угол DHA, град.
O(1W)—H(1WA)...N(22) ¹	0,85	1,93	2,759(10)	164,5
O(1W)—H(1WB)...O(12) ²	0,85	1,99	2,820(14)	164,6
O(2W)—H(2WA)...N(12) ¹	0,85	1,87	2,717(9)	173,4
O(3W)—H(3WA)...N(13) ¹	0,85	1,99	2,835(6)	178,2
O(3W)—H(3WB)...O(12) ²	0,85	1,94	2,791(9)	178,2
O(4W)—H(4WA)...O(7W)	0,85	2,02	2,859(8)	170,7
O(4W)—H(4WB)...O(1W) ²	0,85	1,98	2,827(7)	170,7
O(5W)—H(5WA)...N(11)	0,85	1,98	2,831(9)	175,7
O(5W)—H(5WB)...N(14) ³	0,85	2,17	3,014(6)	175,8
O(6W)—H(6WA)...N(23) ⁴	0,85	2,11	2,955(8)	178,5
O(6W)—H(6WB)...O(11) ⁵	0,85	2,03	2,884(15)	178,5
O(7W)—H(7WA)...O(22)	0,85	2,02	2,867(10)	171,6
O(7W)—H(7WB)...O(6W)	0,85	1,90	2,745(5)	171,5

Операторы симметрических преобразований генерации эквивалентных положений атомов: ¹ $-x+1, -y+1, -z+1$, ² $-x+2, -y+1, -z+1$, ³ $-x+2, y+1/2, -z+3/2$, ⁴ $x+1, y, z$, ⁵ $-x+2, y-1/2, -z+3/2$.

Молекулы воды в структуре образуют трехмерную систему водородных связей типа OH...O и OH...N. Параметры, подтверждающие реальность водородных связей, приведены в табл. 2.

Первый отличительный знак структур бис $\{[\text{Ba}(\text{Aet})(\text{OH}_2)_5](\text{Aet}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ и бис $\{[\text{Sr}(\text{Aet}) \cdot (\text{OH}_2)_5](\text{Aet}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ — количество молекул воды снаружи координационной сферы. В структуре Ba(II) не оказалось места для восьмой молекулы воды. Действительно, когда рассчитали в структурах объемы пустот, занимаемых молекулами воды вне координационной сферы, оказалось: в соединении Ba(II) структура содержит доступную для растворителей пустоту — 54Å^3 , а в структуре с атомом Sr(II) — 58Å^3 , разница — 4Å^3 . Причиной этого может быть различие в архитектуре внутреннего и внешнего аниона этазола. На рис. 1, а, б приведено строение структурных единиц и нумерация атомов в соединениях Ba(II) и Sr(II). Из рисунков видно, что структуры различаются ориентацией этильной группы в свободном анионе (Aet)⁻. В структуре со стронцием атом C(14) практически лежит в плоскости пятичленного цикла (от плоскости цикла отклоняется на $\Delta = 0,02 \text{Å}$), а в структуре с барием связь C(13)—C(14) повернута на $\sim 90^\circ$ относительно связи C(12)—C(13). В координированном анионе (Aet)⁻ связь C(23)—C(24) повернута на $\sim 90^\circ$ относительно связи C(22)—C(23) в обоих структурах. В структуре соединения Ba(II) следует отметить также фрагмент в некоординированном и координированном анионах этазола, где разность в длинах связей и в величинах углов значительна: C(4)—C(3), S(2)—C(5), C(1)—N(1), N(2)—C(1), N(1)S(2)O(1), N(1)S(2)O(2). В структуре со стронцием такие резкие изменения в соответствующих длинах связей и в величинах углов не наблюдаются. Следует отметить, что в структурах валентные угловые параметры менее подвержены изменениям, чем линейные. Несмотря на имеющиеся различия, кристаллические структуры весьма похожи и в обоих соединениях комплексный катион представляет собой centrosymmetric димер с аналогичным составом и распределением лигандов.

Проведенное исследование не меняет высказанное нами ранее предположение о том, что в водном растворе этазол может образовывать комплексы с металлами, имеющими большие ионные радиусы (катионы Sr^{2+} и Ba^{2+}) [7].

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, В.К. Бельскому, В.Е. Заводнику и А.Н. Соболеву, обеспечивших нам в 1980-х годах проведение ряда рентгеновских экспериментов и вычислительных работ по структурам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А., Зазаивили С.Р. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 186 – 191.
2. *Sheldrick G.M.* User manual, Revision 4, Nicolet XRD Corporation, USA, 1983.
3. *Chantrapromma S., Usman A., Fun H.-K.* // Acta Crystallogr. – 2002. – **C58**. – P. m531 – m533.
4. *Lo S.M.F., Chui S.S.Y., Williams I.D.* // Acta Crystallogr. – 1998. – **C54**. – P. 1846 – 1848.
5. *López Garzón R., Godino Salido M.L., Low J.N., Glidewell C.* // Acta Crystallogr. – 2003. – **C59**. – P. m255 – m258.
6. *Djehni S., Balegroune F., Guehria-Laidoudi A., Dahaoui S., Lecomty C.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **C63**. – P. m91 – 93.
7. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 1. – С. 177 – 182.