

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

СТРУКТУРА ГИДРАТА СУЛЬФАТА

ТРАНС-ДИАКВА-БИС(3-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛГИДРАЗИН) МЕДИ(II), $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ © 2008 Э.Б. Миминошвили^{1*}, К.Э. Миминошвили¹, С.Р. Зазашвили²,
Л.А. Беридзе²¹Грузинский технический университет, Тбилиси²Тбилисский государственный медицинский университет

Статья поступила 14 февраля 2007 г.

Описан синтез, проведен рентгенофазовый, ИК-спектральный анализ и изучена структура соединения $[\text{Cu}(m\text{-HВH})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $m\text{-HВH} = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (3-гидроксибензоилгидразин); $a = 7,154(3)$, $b = 8,012(2)$, $c = 20,061(2)$ Å, $\beta = 90,56(2)^\circ$; $P2_1$, $Z = 2$, $R(F) = 0,046$. Соединение построено из комплексных катионов $[\text{Cu}(m\text{-HВH})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, SO_4^{2-} анионов и одной молекулы воды. Окружение атома меди — тетрагональная бипирамида — КЧ $6 = 4 + 2$ (расстояния: экваториальные — 2,030(5), 2,054(6), 2,061(5), 2,097(3) Å; аксиальные — 2,459(4), 2,453(4) Å). Высказано соображение, что в комплексных соединениях $3d$ -металлов, содержащих $m\text{-HВH}$, функция последнего неизменна; распределение анионов и молекул воды в структуре зависит от рода металла, а в случае металлов с незначительно отличающимися ионными радиусами — от формы и геометрии аниона.

Ключевые слова: комплексные соединения, синтез, структурный анализ, переходные металлы, 3-гидроксибензоилгидразин.

В продолжение изучения условий синтеза и строения биоактивных координационных соединений $3d$ -металлов в одинаковых условиях синтезированы комплексы типа $\text{M}(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}(\text{II}) = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$; $m\text{-HВH} = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ молекула 3-гидроксибензоилгидразина.

Получение монокристалла и изучение строения соединений $\text{M}(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ было обусловлено проведенными нами ранее исследованиями. Из группы соединений $\text{M}(m\text{-HВH})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Cl}^-$ (одноатомный), NCS^- (трехатомный, линейный), NO_3^- (четыреатомный, практически плоский), $1/2\text{SO}_4^{2-}$ (пятиатомный, объемный), строение некоторых из указанных соединений изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Поведение молекул $m\text{-HВH}$, независимо от рода $3d$ -металла, одинаково во всех соединениях. Они соединяются с центральным атомом атомами кислорода карбоксильной группы и аминного азота амидной группы, имеют бидентатную функцию, образуя пятичленные циклы в *транс*-позиции.

Анионы и молекулы воды расположены по разному.

В структуре соединения $[\text{Co}(m\text{-HВH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1] линейные ионы $(\text{NCS})^-$ входят в координационную сферу металла-комплексобразователя. Образуются ионные структуры. Из пяти и четырех (соответственно) молекул воды две занимают аксиальные позиции в координационной сфере атомов-комплексобразователей.

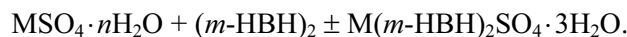
* E-mail: mimino@gtu.edu.ge

В соединении $[\text{Mn}_2(m\text{-HВH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}_2)_4]$ [5] два атома металла образуют димер за счет бидентатно-мостиковой функции аниона SO_4^{2-} , находящегося в *цис*-позиции относительно связи металл—металл. Две молекулы воды расположены в координационных сферах металлокомплексообразователей.

Размещение аниона $(\text{NCS})^-$ в координационной сфере, а NO_3^- — во внешней сфере в соединениях одного и того же атома-комплексообразователя Co(II) — $[\text{Co}(m\text{-HВH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(m\text{-HВH})_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ можно объяснить разной формой и неодинаковым геометрическим размером анионов.

Естественно, возникает вопрос, чем обусловлено иное поведение аниона SO_4^{2-} в соединении $[\text{Mn}_2(m\text{-HВH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}_2)_4]$ (координация более объемистого иона) — природой металла или аниона. Для ответа на поставленный вопрос было необходимо получить монокристалл соединения Co(II) или Cu(II) , содержащего молекулу *m*-HВH и анионом SO_4^{2-} , пригодный для структурного анализа и изучить его строение.

Синтез соединений $\text{M}(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Комплексы 3*d*-металлов получены из водно-этанольных растворов $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M(II)} = \text{Ni, Co, Cu}$; $n = 7, 7, 5$, соответственно) и *m*-HВH в молярном соотношении $\text{M}:m\text{-HВH} = 1:2$. Химический процесс можно выразить общим уравнением:



Через несколько суток из растворов выделялись мелкие кристаллы разного цвета и формы. Подбором условий процесса перекристаллизации (оптимальной концентрации и температуры) нам удалось вырастить кристаллы нужного качества для РСА.

Аналитические данные: $\text{Cu}(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, найдено %: Cu 12,32, C 32,38, H 4,12, N 10,67. По составу соединения $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Cu 12,27, C 32,45, H 4,28, N 10,82. Для $\text{Ni}(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, найдено %: Ni 11,63, C 32,55, H 4,21, N 11,05. По составу соединения $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Ni 11,44, C 32,75, H 4,32, N 10,92. Для $\text{Co}(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, найдено %: Co 11,69, C 32,45, H 4,19, N 10,95. По составу соединения $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 11,48, C 32,74, H 4,32, N 10,91.

Рентгенофазовый анализ на автоматическом дифрактометре HZG-4, λCuK_α , β -фильтр) показал, что порошки полученных соединений не содержат исходные компоненты и являются индивидуальными кристаллическими веществами. Сопоставление дифрактограмм исходных компонентов и продуктов реакций свидетельствуют об их отличиях. Сравнение же дифрактограмм последних между собой говорит об изотипности полученных соединений (соединения Co(II) и Ni(II) даже можно отнести к изоструктурным). Индивидуальность и состав для соединения $\text{Cu}(m\text{-HВH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ однозначно доказаны в настоящей работе методом РСА, установлена и его структурная формула.

Спектральные данные. Анализ ИК спектров (спектрометр Specord IR-75; 400—4000 cm^{-1}) показал, что спектры всех соединений аналогичны. В спектрах полосы поглощения в области 1640 cm^{-1} указывают на связь атома кислорода карбоксильной группы с атомом металла-комплексообразователя. Полосы поглощения в области 1600—1610 cm^{-1} относятся к $\delta(\text{NH}_2)$, а полосы 520—570 и 420—480 cm^{-1} соответственно — к валентным колебаниям связи металл—азот и металл—кислород. В спектре комплексов широкая полоса в области 3400—3600 cm^{-1} , ее можно отнести к $\nu(\text{OH})$ воды, а поглощения частот $\nu(\text{SO}_4)$ и $\delta(\text{SO}_4)$ 1120 и 620 cm^{-1} указывают на ионный характер связи иона SO_4^{2-} .

На основе элементного и ИК-спектрального анализа можно сказать, что в изученных нами ранее соединениях $\text{M}(m\text{-HВH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M(II)} = \text{Cu, Co, Ni}$) и в исследуемых соединениях имеется одна и та же координация 3-гидроксибензоилгидазина с атомом металла-комплексообразователя (ИК спектры практически аналогичные). Во всех исследуемых соединениях анион SO_4^{2-} предположительно не находится в сфере координации. Но остается вопрос: имеют ли

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 $[\text{Cu}(m\text{-НВН})_2(\text{ОН}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

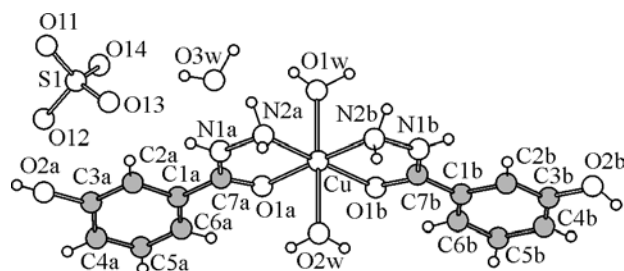
АТОМ	x	y	z	U_{eq}	АТОМ	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{H}}$
Cu	4780(1)	5071(1)	3771(1)	39(2)	O(11)	724(3)	471(2)	728(3)	44(5)
O(1w)	5952(4)	2186(2)	3763(3)	59(4)	O(12)	2872(3)	2913(3)	695(3)	43(4)
O(2w)	3728(4)	7985(2)	3747(2)	65(4)	O(13)	696(3)	2653(3)	1610(3)	42(6)
O(3w)	-968(3)	4436(2)	2417(2)	71(6)	O(14)	3344(3)	721(3)	1472(3)	45(4)
O(1a)	6380(3)	5611(2)	2950(1)	50(4)	H(11w)	596(4)	141(2)	339(3)	75(3)
O(2a)	6104(4)	5730(2)	-86(2)	50(4)	H(21w)	608(3)	156(2)	418(3)	76(3)
O(1b)	6444(2)	5710(2)	4556(2)	51(4)	H(12w)	360(3)	858(2)	411(3)	73(4)
O(2b)	6229(4)	5790(2)	7589(3)	52(5)	H(22w)	352(3)	857(3)	335(3)	77(4)
N(1a)	3860(3)	4788(2)	2374(2)	53(6)	H(13w)	-220(3)	431(3)	226(3)	78(4)
N(2a)	2980(3)	4382(2)	2987(2)	52(5)	H(23w)	-24(3)	354(3)	225(3)	77(5)
N(1b)	3960(3)	4826(2)	5154(2)	49(5)	H(11a)	328(3)	464(3)	197(3)	76(4)
N(2b)	3008(3)	4539(2)	4542(2)	50(5)	H(11b)	336(3)	460(3)	559(3)	77(4)
C(1a)	6608(3)	5893(3)	1762(2)	43(4)	H(12a)	160(3)	465(3)	295(3)	79(6)
C(2a)	5844(3)	5623(3)	1126(2)	43(5)	H(22a)	296(3)	315(3)	298(3)	77(5)
C(3a)	6816(2)	6034(3)	551(3)	45(5)	H(12b)	248(3)	357(3)	458(3)	73(5)
C(4a)	8532(2)	6815(2)	616(2)	42(4)	H(22b)	216(3)	535(3)	454(3)	73(6)
C(5a)	9304(2)	7237(3)	1232(3)	44(4)	H(2a)	468(3)	491(3)	109(3)	73(4)
C(6a)	8344(2)	6704(3)	1797(3)	45(4)	H(4a)	904(3)	732(3)	21(3)	74(4)
C(7a)	5616(3)	5407(2)	2386(3)	43(4)	H(5a)	1036(3)	767(3)	125(3)	77(6)
C(1b)	6768(3)	5959(2)	5738(2)	46(4)	H(6a)	872(3)	702(3)	218(3)	78(6)
C(2b)	6068(2)	5711(2)	6381(2)	42(4)	H(2b)	484(3)	521(3)	640(3)	75(6)
C(3b)	7072(2)	6070(3)	6961(2)	44(4)	H(4b)	952(3)	706(3)	726(2)	75(5)
C(4b)	8840(2)	6787(3)	6874(2)	45(4)	H(5b)	1072(3)	769(3)	620(3)	74(5)
C(5b)	9576(2)	7038(3)	6241(2)	46(4)	H(6b)	928(3)	665(3)	527(3)	73(4)
C(6b)	8576(2)	6587(2)	5678(2)	43(4)	H(10a)	712(3)	571(3)	-41(3)	80(4)
C(7b)	5672(2)	5469(2)	5122(2)	46(5)	H(10b)	716(3)	601(3)	795(3)	79(5)
S(1)	1856(1)	1696(1)	1125(1)	40(4)					

одинаковые конфигурации и конформации в нитрат- и сульфат-анионсодержащих соединениях комплексные катионы? Для ответа на этот вопрос мы провели сравнение результатов РСА для соединения $\text{Cu}(m\text{-НВН})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с полученными ранее данными.

Кристаллографические данные. Валовый состав $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Cu}$, формульный вес $M_r = 517,79$; симметрия моноклинная, пространственная группа $P2_1$, $a = 7,154(3)$, $b = 8,012(2)$, $c = 20,061(2)$ \AA , $\beta = 90,56(2)^\circ$, $V = 1149,8(7)$ \AA^3 , $T = 293$ К, $Z = 2$, $D_{\text{выч}} = 1,50(3)$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13,4$ см⁻¹. Набор экспериментальных данных получен на автоматическом дифрактометре Nicolet P3 ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71069$ \AA , β -фильтр, метод съемки $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, из 1861 независимого отражения в уточнении использовали $1654 I \geq 2\sigma(I)$). Структура определена прямым методом, положения атомов водорода найдены из разностного синтеза. Уточнение структуры проведено МНК в анизотропном для неводородных атомов и изотропном приближении для атомов H. Окончательное значение R-фактора 0,046. В расчетах использован комплекс программ SHELXTL [6]. Координаты и температурные факторы U_{eq} и U_{H} приведены в табл. 1.

Описание структуры. РСА показал, что структура исследованного соединения принадлежит к типу ионных. В соединении кристаллографически независимая структурная единица содержит комплексный катион состава $[\text{Cu}(m\text{-НВН})_2(\text{ОН}_2)_2]^{2+}$, анион SO_4^{2-} и одну молекулу кристаллизационной воды (см. рисунок).

Общий вид фрагмента независимой части структуры $[\text{Cu}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



В комплексном катионе координационным полиэдром атома $\text{Cu}(\text{II})$ является искаженный *транс*-октаэдр. В полиэдре в экваториальной плоскости в *цис*-позициях расположены атомы кислорода $\text{O}(1)$ и азота $\text{N}(2)$ 3-гидроксибензоилгидразинов (*a* и *b*), а две молекулы воды $\text{O}(1\text{w})$ и $\text{O}(2\text{w})$ находятся в аксиальных положениях. Аксиальные расстояния M-Lig в среднем на $0,395 \text{ \AA}$ превышают планарные, и полиэдр является тетрагональной бипирамидой. Линейные и угловые параметры структуры приведены в табл. 2. В катионе длины связей Cu-O ($\text{Cu-O}_{\text{экр}}$ $2,030(5)$ и $2,061(5) \text{ \AA}$; $\text{Cu-O}_{\text{акс}}$ $2,459(4)$ и $2,453(4) \text{ \AA}$; $\text{Cu-N}_{\text{экр}}$ $2,054(6)$ и $2,097(6) \text{ \AA}$), характеризующие координацию атома $\text{Cu}(\text{II})$ молекулами *m*-HBH и воды, сравнимы с найденными в подобных координационных соединениях как нами ($\text{Cu-O}_{\text{экр}}$ $2,033(3)$ и $2,087(3) \text{ \AA}$; $\text{Cu-O}_{\text{акс}}$ $2,367(3)$ и $2,374(3) \text{ \AA}$; $\text{Cu-N}_{\text{экр}}$ $2,013(2)$ и $2,021(2) \text{ \AA}$ [4]), так и другими исследователями, например [9]: $\text{Cu-O}_{\text{экр}}$ $1,9504(13)$; $1,9549$ и $1,9814(12) \text{ \AA}$; $\text{Cu-O}_{\text{акс}}$ $2,4410(14)$ и $2,5263(15) \text{ \AA}$ и $\text{Cu-N}_{\text{экр}}$ $1,9478(15) \text{ \AA}$ [7], $\text{Cu-O}_{\text{акс}}$ $2,3940(10) \text{ \AA}$ и $\text{Cu-N}_{\text{экр}}$ ($2,002(2)$ и $2,021(2) \text{ \AA}$) [8], $\text{Cu-N}_{\text{экр}}$ $1,981(2)$ и $2,042(3) \text{ \AA}$).

Молекулы 3-гидроксибензоилгидразина выполняют функцию бидентатно-циклического лиганда и образуют пятичленные металлоциклы с конформацией *конверта*. Линия перегиба *конверта* проходит по атомам $\text{O}(1)$ и $\text{N}(2)$; соответствующий двугранный угол равен $3,92$ (*a*) и $2,44^\circ$ (*b*). В цикле наблюдается уменьшение величины угла O-Cu-N : $78,3(2)$ (*a*) и $80,2(2)^\circ$ (*b*), что хорошо согласуется с данными соединения $[\text{Cu}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($80,44(8)$ (*a*) и $79,24(9)^\circ$ (*b*)), но он больше, чем в приведенных работе структурах ($\approx 76^\circ$) $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$. Гидразидная группировка $\text{N}(\text{H}_2)\text{N}(\text{H})\text{CO}$ практически плоская (максимальное отклонение $0,003 \text{ \AA}$ (*a*) и $0,008 \text{ \AA}$ (*b*)).

Сульфат-анион имеет традиционную тетраэдрическую конфигурацию [10].

Некоординированная молекула воды образует водородные связи между ионами внутри структурной единицы типа $\text{OH}\dots\text{O}$ и $\text{NH}\dots\text{O}$ ($\text{O}(3\text{w})-\text{H}(13\text{w})\dots\text{O}(14)$ и $\text{N}(2\text{a})-\text{H}(12\text{a})\dots\text{O}(3\text{w})$). Параметры водородных связей приведены в табл. 3.

Обсуждение структур. Сравнение структур соединений $[\text{Co}(m\text{-HBH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}_2(m\text{-HBH})_2(\text{SO}_4)_2 \times (\text{OH}_2)_4]$ и $[\text{Cu}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что правило координации молекул *m*-HBH атомами кислорода и азота в *транс*-позиции неизменно. В нитратных и сульфатных анионсодержащих соединениях два места в окружении центрального атома заняты молекулами воды.

В соединении $[\text{Co}(m\text{-HBH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, анионы $(\text{NCS})^-$ входят в координационную сферу, а две молекулы воды — за ее пределами; в соединениях $[\text{Co}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ анионы NO_3^- и SO_4^{2-} находятся во внешней сфере, а входящие в состав соединений молекулы воды делятся на внутри- и внешнесферные. В соединении $[\text{Mn}_2(m\text{-HBH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}_2)_4]$ анионы SO_4^{2-} координируются к атомом марганца, выполняя мостиковую функцию.

Причину различия в структурах соединений $[\text{Cu}(m\text{-HBH})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mn}_2(m\text{-HBH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}_2)_4]$ следует искать в природе металла. Как известно, в медном купоросе ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) к центральному атому в планарных позициях координированы четыре молекулы воды, а в аксиальных (*транс*-) позициях — два сульфат-иона (со слабыми связями) одним атомом кислорода ($\text{Cu-O}_{\text{SO}_4}$ среднее расстояние $2,379 \text{ \AA}$). Сульфат-ионы в сульфате тетрааквамарганца в *цис*-позиции являются бидентатно-мостиковыми лигандами (среднее расстояние $\text{Mn-O}_{\text{SO}_4}$ $2,178 \text{ \AA}$), и образуется двухъядерное молекулярное соединение. В литературе [11] причиной расположения аниона в различных позициях в простых солях считается разность

Межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в структуре $[\text{Cu}(m\text{-HВH})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cu—O(1w)	2,459(4)	N(1a)—N(2a)	1,425(5)	C(5a)—C(6a)	1,398(6)
Cu—O(2w)	2,453(4)	N(1a)—C(7a)	1,351(6)	C(5a)—H(5a)	0,83(3)
Cu—O(1a)	2,061(5)	N(1a)—H(11a)	0,91(4)	C(6a)—H(6a)	0,85(3)
Cu—O(1b)	2,030(5)	N(2a)—H(12a)	1,01(3)	C(1b)—C(2b)	1,402(5)
Cu—N(2a)	2,097(6)	N(2a)—H(22a)	0,99(3)	C(1b)—C(6b)	1,394(6)
Cu—N(2b)	2,054(6)	N(1b)—N(2b)	1,417(6)	C(1b)—C(7b)	1,509(6)
O(1w)—H(11w)	0,97(3)	N(1b)—C(7b)	1,331(6)	C(2b)—C(3b)	1,391(5)
O(1w)—H(21w)	0,98(4)	N(1b)—H(11b)	0,99(3)	C(2b)—H(2b)	0,97(3)
O(2w)—H(12w)	0,88(4)	N(2b)—H(12b)	0,87(3)	C(3b)—C(4b)	1,402(5)
O(2w)—H(22w)	0,93(3)	N(2b)—H(22b)	0,89(3)	C(4b)—C(5b)	1,394(5)
O(3w)—H(13w)	0,94(3)	C(1a)—C(2a)	1,400(6)	C(4b)—H(4b)	0,94(3)
O(3w)—H(23w)	0,95(3)	C(1a)—C(6a)	1,403(6)	C(5b)—C(6b)	1,379(6)
O(1a)—C(7a)	1,262(5)	C(1a)—C(7a)	1,497(5)	C(5b)—H(5b)	0,97(3)
O(2a)—C(3a)	1,392(5)	C(2a)—C(3a)	1,392(5)	C(6b)—H(6b)	0,97(3)
O(2a)—H(10a)	0,98(3)	C(2a)—H(2a)	1,01(3)	S(1)—O(11)	1,497(6)
O(1b)—C(7b)	1,282(5)	C(3a)—C(4a)	1,383(5)	S(1)—O(12)	1,495(5)
O(2b)—C(3b)	1,392(5)	C(4a)—C(5a)	1,390(5)	S(1)—O(13)	1,496(6)
O(2b)—H(10b)	0,99(3)	C(4a)—H(4a)	0,98(3)	S(1)—O(14)	1,488(6)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1w)—Cu—O(2w)	177,4(3)	Cu—N(2a)—N(1a)	108,3(3)	Cu—N(2b)—N(1b)	108,9(3)
O(1w)—Cu—O(1a)	90,0(2)	Cu—O(1a)—C(7a)	116,7(2)	Cu—O(1b)—C(7b)	113,2(3)
O(1w)—Cu—O(1b)	92,5(2)	N(2a)—N(1a)—C(7a)	119,1(3)	N(2b)—N(1b)—C(7b)	117,1(3)
O(1w)—Cu—N(2a)	87,4(2)	N(1a)—C(7a)—O(1a)	117,2(3)	N(1b)—C(7b)—O(1b)	120,3(3)
O(1w)—Cu—N(2b)	91,3(2)	N(1a)—C(7a)—C(1a)	121,9(3)	N(1b)—C(7b)—C(1b)	122,1(3)
O(2w)—Cu—O(1a)	87,5(1)	O(1a)—C(7a)—C(1a)	120,7(3)	O(1b)—C(7b)—C(1b)	117,4(3)
O(2w)—Cu—O(1b)	87,3(2)	C(7a)—C(1a)—C(2a)	122,5(3)	C(7b)—C(1b)—C(2b)	121,9(3)
O(2w)—Cu—N(2a)	92,8(2)	C(7a)—C(1a)—C(6a)	120,3(3)	C(7b)—C(1b)—C(6b)	118,9(3)
O(2w)—Cu—N(2b)	91,2(2)	C(2a)—C(1a)—C(6a)	117,0(3)	C(2b)—C(1b)—C(6b)	118,1(3)
O(1a)—Cu—O(1b)	103,9(2)	C(1a)—C(2a)—C(3a)	121,6(3)	C(1b)—C(2b)—C(3b)	123,6(3)
O(1a)—Cu—N(2a)	78,3(2)	C(2a)—C(3a)—C(4a)	118,6(3)	C(2b)—C(3b)—C(4b)	116,1(3)
O(1a)—Cu—N(2b)	175,6(1)	C(2a)—C(3a)—O(2a)	122,5(3)	C(2b)—C(3b)—O(2b)	119,3(3)
O(1b)—Cu—N(2a)	177,7(2)	C(4a)—C(3a)—O(2a)	118,8(3)	C(4b)—C(3b)—O(2b)	124,5(3)
O(1b)—Cu—N(2b)	80,2(2)	C(3a)—C(4a)—C(5a)	122,5(3)	C(3b)—C(4b)—C(5b)	121,4(3)
N(2a)—Cu—N(2b)	97,5(2)	C(4a)—C(5a)—C(6a)	116,8(3)	C(4b)—C(5b)—C(6b)	120,7(3)
		C(5a)—C(6a)—C(1a)	122,8(3)	C(5b)—C(6b)—C(1b)	119,8(3)
O(11)—S(1)—O(12)	112,5(3)	O(11)—S(1)—O(14)	106,6(3)	O(12)—S(1)—O(14)	105,2(3)
O(11)—S(1)—O(13)	112,4(4)	O(12)—S(1)—O(13)	108,4(3)	O(13)—S(1)—O(14)	111,3(3)

ионных радиусов металлов. Можно предположить, что и в случае рассматриваемых комплексов Mn(II) и Cu(II) причиной расположения анионов и молекул воды в разных позициях является разность ионных радиусов металлов и склонность марганца к образованию более правильного октаэдрического окружения. В комплексе Mn(II) сохранены позиции анионов в простых солях $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{O}—\text{SO}_2—\text{O})_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_4]$, а четыре молекулы воды замещены двумя молекулами $m\text{-HВH}$ $[(m\text{-HВH})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}(\text{O}—\text{SO}_2—\text{O})_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(m\text{-HВH})]$, тогда как в комплексе Cu(II)

Т а б л и ц а 3

Параметры водородных связей в структуре $[\text{Cu}(m\text{-HВН})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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(3w)—H(23w)...O(14)	0,95(3)	1,62(4)	2,473(3)	147(2)
N(2a)—H(12a)...O(3w)	1,01(3)	2,12(4)	3,037(3)	149(3)

сульфат-анион оставляет координационную сферу и переходит во внешнюю сферу; его место занимают молекулы воды.

В соединении $[\text{Cu}(\text{HВН})_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ молекула воды внешней сферы, аналогично кристаллизационной (пятой) молекуле воды исходного компонента ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), сохраняет функцию связывающего звена структуры: молекула воды связывает анион и катион водородными связями (O(3w)—H(13w)...O(14) и N(2a)—H(12a)...O(3w)).

В приведенных условиях (в водноэтанольном растворе):

- Химическая природа 3d-переходного металла не влияет на правило координации молекул *m*-HВН.

- Предполагается, что функциональная роль анионов (разной природы) и молекул воды в структуре соединения зависит от природы металла.

- В структурах соединений, незначительно отличающихся ионным радиусом металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II)), положение аниона определяется объемом последнего. Анионы малого объема (одноатомные или линейные) координируются к металлу, а более объемные (треугольные или тетраэдрические) выполняют роль внешнесферных.

Известно, что анион NO_3^- как в простых, так и в комплексных соединениях Cu(II) [12], Co(II), Ni(II) и Mn(II) [13] выполняет функцию как монодентатного, так и бидентатно-мостикового лиганда. По нашему мнению, представляет интерес получение и изучение структуры монокристалла соединения Mn(II) с тем же лигандом, содержащего анионы NO_3^- , что нам пока осуществить не удалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швелашивили А.Е., Вардосанидзе Т.О., Миминошвили Э.Б., и др. // Координац. химия. – 1990. – **16**, № 12. – С. 1657 – 1660.
2. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А. и др. // Georgian Engineer. News. **1**. – 2006. – С. 95 – 99.
3. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Зазашивили С.Р., Беридзе Л.А. // Ibid. **2**. – 2006. – С. 245 – 246.
4. Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Зазашивили С.Р., Беридзе Л.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1196 – 1200.
5. Швелашивили А.Е., Миминошвили Э.Б., Вардосанидзе Т.О., и др. // Georgian Engineer. News. **1**. – 2001. – С. 100 – 104.
6. Sheldrick G.M. User manual, Revision 4, Nicolet XRD Corporation, USA, 1983.
7. Cao L., Li N., Xu D.-J., Poly. // Acta Crystallogr. – 2004. – **E60**. – P. m1066 – m1067.
8. Li C.-J., Li W., Tong M.-L., Ng S.W. // Ibid. – 2005. – **E61**. – P. m232 – m234.
9. Zhang S.-P., Liu Z.-D., Ma J.-L. et al. // Ibid. – P. m423 – m424.
10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. – М.: Мир, 1987. – С. 464 – 465.
11. Швелашивили А.Е. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. – Тбилиси, "Ганатлеба", 1998.
12. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. – М.: Мир, 1988. – С. 262.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. – М.: Мир, 1987. – С. 580 – 589.