

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737+541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Mn}(\text{I},10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{B}_6\text{H}_7)_2$

© 2009 Т.М. Полянская*, М.К. Дроздова, В.В. Волков, К.Г. Мякишев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 21 мая 2008 г.

Синтезировано новое соединение $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Phen})_3]^{2+}(\text{B}_6\text{H}_7)_2^-$, методом РСА при 100 К исследована его кристаллическая структура. Кристаллографические данные: $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{B}_{12}\text{N}_6\text{Mn}$, $M = 739,39$, система триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$, параметры элементарной ячейки: $a = 10,3131(3)$, $b = 13,4839(4)$, $c = 15,1132(4)$ Å; $\alpha = 97,696(1)$, $\beta = 108,324(1)$, $\gamma = 102,211(1)^\circ$; $V = 1903,9(1)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,290$ г/см³. Структура расшифрована прямым и Фурье методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до заключительного фактора $R_1 = 0,036$ для 10169 $I_{hkl} \geq 2\sigma_I$ (дифрактометр Bruker-Nonius X8 APEX CCD, λMoK_α). Структура содержит два кристаллографически разных аниона.

Ключевые слова: катион [*трис*-фенантролинмарганец(II)](2+), анион гептагидро-клозо-гексаборат(1-), рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Данная работа — продолжение наших работ по синтезу и исследованию структур соединений, содержащих кластерные анионные производные боранов [1—3]. Конкретный объект исследования — солеобразный комплекс с парамагнитным катионом $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Phen})_3]^{2+}(\text{B}_6\text{H}_7)_2^-$ (I), который по правилам ИЮПАК номенклатуры по химии называется [*трис*-фенантролинмарганец(II)](2+) *бис*(гептагидро-клозо-гексаборат(1-)). Цель данной работы — определение методом РСА структуры нового соединения I.

Экспериментальная часть. Для синтеза использовали ацетатный буферный раствор с $\text{pH} = 4,56$ (II) для стабилизации протонирования аниона B_6H_7^- и степени окисления $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV) — квалификации "ч.д.а." и "стартовую" соль $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$ (V), полученную по [4, 5]. Синтез I проводили в слабокислой водной среде по [6]. Навеску III 0,059 г (0,297 ммоль) растворили в 30 мл II. В 20 мл горячей воды внесли 0,176 г (0,891 ммоль) IV и каплями добавили разбавленный раствор HCl (1:4) до полного растворения IV. Приготовленные растворы смешали. К образовавшемуся желтому раствору $[\text{Mn}(\text{Phen})_3]\text{Cl}_2$ с $\text{pH} \approx 4,5$ прилили при комнатной температуре при перемешивании раствор 0,2 г (0,594 ммоль) V в 30 мл II. Выпавший белый хлопьевидный аморфный осадок I выдержали для коагуляции, отфильтровали и просушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Выход 0,215 г (0,290 ммоль), 94 % по отношению к V. Осадок I растворим в ацетоне, CH_3CN , ДМСО, ДМФА; нерастворим в H_2O , этаноле и бензоле. Светло-желтые монокристаллы, пригодные для РСА, получили кристаллизацией из раствора аморфного продукта в CH_3CN диффузией паров C_6H_6 при комнатной температуре.

Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для РСА измерены при 100 К на автодифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX CCD по методике [7]. Структура расшифрована комбинацией прямого метода (по программе SIR-97 [8]) и разностных Фурье-

* E-mail: polyan42@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры $[\text{Mn}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{B}_6\text{H}_7)_2$

Брутто-формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{B}_{12}\text{N}_6\text{Mn}$
Молекулярный вес	739,38
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки	$a = 10,3131(3)$, $b = 13,4839(4)$, $c = 15,1132(4)$ Å $\alpha = 97,696(1)$, $\beta = 108,324(1)$, $\gamma = 102,211(1)^\circ$
Объем, Å ³	1903,92(15)
Z	2
Плотность (расчет.), г/см ³	1,290
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,384
F(000)	762
Размеры кристалла, мм	0,535 × 0,314 × 0,143
Область сбора данных по θ, град.	1,45—32,94
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$, $-19 \leq k \leq 19$, $-18 \leq l \leq 22$
Число измеренных рефлексов	22773
Число независимых рефлексов	12276 [$R(\text{int}) = 0,0188$]
Число уточнявшихся параметров	658
Метод уточнения	Полноматричный на основе F^2
Добротность уточнения по F^2	1,026
Заключительный R-фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0361$, $wR2 = 0,0480$
R-фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,0907$, $wR2 = 0,0977$
Остаточные пики на разностном синтезе	0,526 и $-0,255 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
Номер депозита CCDC	686972

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å в катионе $[\text{Mn}(\text{Phen})_3]^+$ в структуре $[\text{Mn}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{B}_6\text{H}_7)_2$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Mn—N(4)	2,221(1)	C(5)—C(6)	1,355(2)	C(15)—C(16)	1,405(2)	C(25)—C(26)	1,401(2)
Mn—N(5)	2,232(1)	C(6)—C(7)	1,433(2)	C(16)—C(24)	1,409(1)	C(26)—C(27)	1,366(2)
Mn—N(6)	2,240(1)	C(7)—C(11)	1,409(1)	C(16)—C(17)	1,432(2)	C(27)—C(28)	1,407(2)
Mn—N(1)	2,262(1)	C(7)—C(8)	1,409(2)	C(17)—C(18)	1,354(2)	C(28)—C(36)	1,408(2)
Mn—N(3)	2,275(1)	C(8)—C(9)	1,369(2)	C(18)—C(19)	1,435(2)	C(28)—C(29)	1,438(2)
Mn—N(2)	2,281(1)	C(9)—C(10)	1,405(2)	C(19)—C(20)	1,410(2)	C(29)—C(30)	1,349(3)
N(1)—C(1)	1,330(1)	C(10)—N(2)	1,332(1)	C(19)—C(23)	1,403(2)	C(30)—C(31)	1,432(2)
N(1)—C(12)	1,363(1)	N(2)—C(11)	1,363(1)	C(20)—C(21)	1,368(2)	C(31)—C(32)	1,405(2)
C(1)—C(2)	1,401(2)	C(11)—C(12)	1,441(1)	C(21)—C(22)	1,403(2)	C(31)—C(35)	1,412(2)
C(2)—C(3)	1,370(2)	N(3)—C(13)	1,329(1)	C(22)—N(4)	1,331(1)	C(32)—C(33)	1,368(2)
C(3)—C(4)	1,407(2)	N(3)—C(24)	1,363(1)	N(4)—C(23)	1,367(1)	C(33)—C(34)	1,407(2)
C(4)—C(12)	1,407(1)	C(13)—C(14)	1,403(1)	C(23)—C(24)	1,444(1)	C(34)—N(6)	1,330(2)
C(4)—C(5)	1,434(2)	C(14)—C(15)	1,370(2)	N(5)—C(25)	1,329(2)	N(6)—C(35)	1,360(2)
				N(5)—C(36)	1,360(1)	C(35)—C(36)	1,439(2)

Т а б л и ц а 3

Длины связей d , Å в анионах $[B_6H_7]^-$ в структуре $[Mn(1,10-C_{12}H_8N_2)_3](B_6H_7)_2$

Анион 1				Анион 2			
Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
B(1)—B(2)	1,712(2)	B(2)—B(3)	1,731(2)	B(7)—B(10)	1,734(3)	B(8)—B(9)	1,773(2)
B(1)—B(3)	1,714(2)	B(3)—B(4)	1,709(2)	B(7)—B(11)	1,746(2)	B(9)—B(12)	1,766(2)
B(1)—B(4)	1,797(2)	B(3)—B(6)	1,712(2)	B(7)—B(8)	1,769(2)	B(9)—B(10)	1,784(2)
B(1)—B(5)	1,802(2)	B(4)—B(6)	1,784(3)	B(7)—B(9)	1,772(2)	B(10)—B(11)	1,741(2)
B(2)—B(5)	1,699(2)	B(4)—B(5)	1,883(2)	B(8)—B(11)	1,708(2)	B(10)—B(12)	1,774(2)
B(2)—B(6)	1,719(2)	B(5)—B(6)	1,788(2)	B(8)—B(12)	1,710(2)	B(11)—B(12)	1,709(2)

синтезов и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропно-изотропном (для Н) приближении по комплексу программ SHELXL-97 [9]. Основные кристаллографические характеристики соединения, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1, избранные длины связей — в табл. 2 и 3. Структура соединения депонирована в Кембриджском банке кристаллоструктурных данных (CCDC 686972) и может быть получена по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

Результаты и их обсуждение. PCA I показал, что кристаллическая структура ионная: построена из катионов $[Mn(Phen)_3]^{2+}$ и анионов $B_6H_7^-$. Один катион и два аниона составляют содержимое асимметричной единицы элементарной ячейки. Все атомы структуры занимают общие позиции. Геометрия катиона показана на рис. 1, а.

Искаженно-октаэдрическая координация центрального атома катиона Mn(II) образована бидентатно связанными шестью атомами N трех молекул Phen. Атом Mn лежит в среднеквадратичной плоскости, определяемой атомами N(1), N(2), N(4) и N(5). Сумма углов связей N—Mn—N в этой плоскости близка к 360° ($363, 32^\circ$). Поскольку угол N(3)—Mn—N(6) в ком-

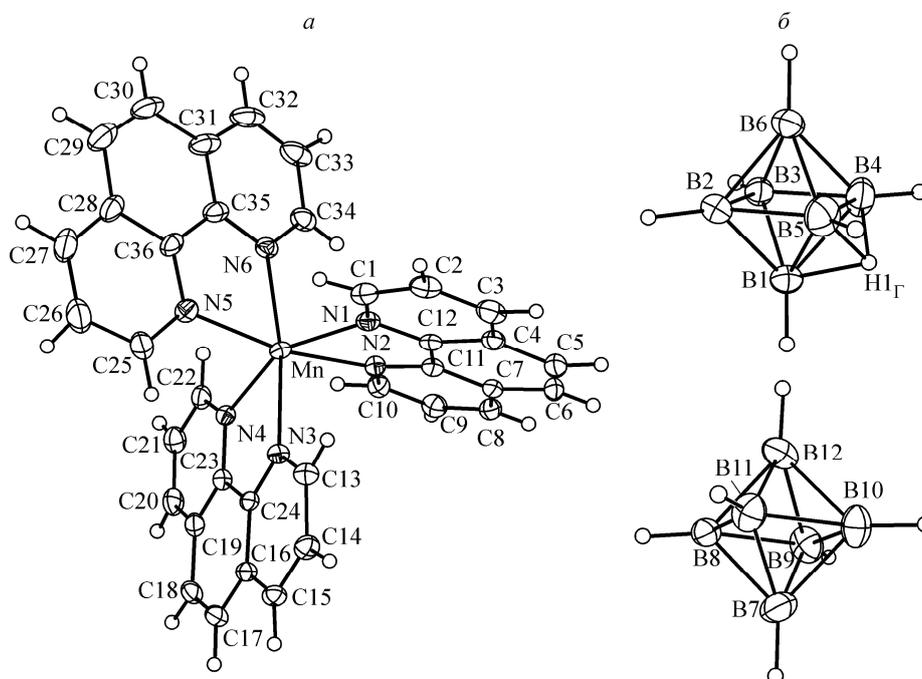


Рис. 1. Строение катиона $[Mn(Phen)_3]^{2+}$ (а) и анионов $[B_6H_7]^-$ (б) с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Одна из позиций, занятая атомом H_Γ , показана только в анионе 1

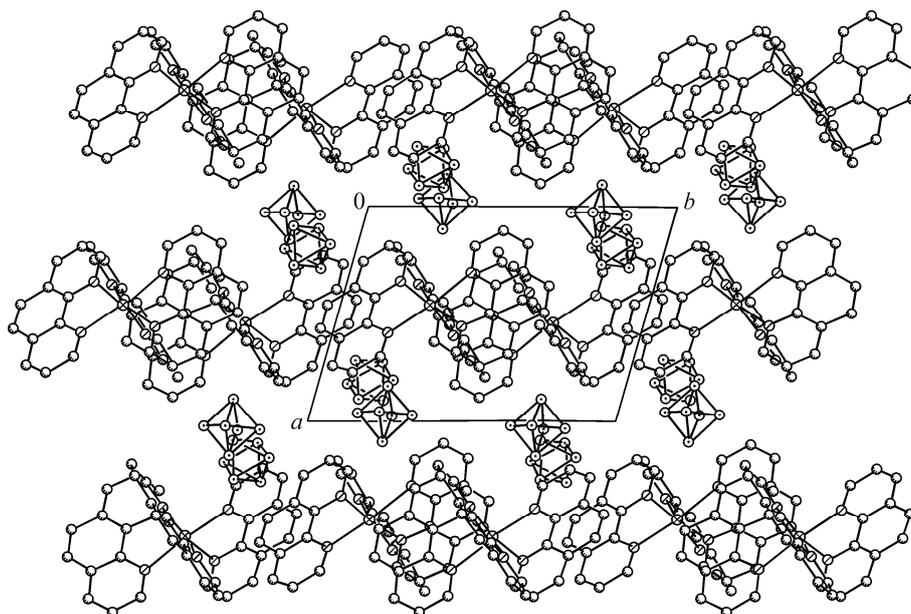


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $[\text{Mn}(\text{Phen})_3](\text{B}_6\text{H}_7)_2$ на плоскость (001). Атомы Н опущены для ясности

плексном катионе всего на $10,87^\circ$ отклоняется от линейности (180°), позиции N(3) и N(6) можно рассматривать как аксиальные. Атомы N лиганда Phen (I) {N(1), N(2), C(1)÷C(12)} занимают только экваториальные позиции, в лигандах Phen (II) {N(3), N(4), C(13)÷C(24)} и (III) {N(5), N(6), C(25)÷C(36)} один из атомов N занимает аксиальную, другой — экваториальную позицию.

Длины связей Mn—N и углы связей N—Mn—N в пятичленных хелатных циклах MnN_2C_2 находятся в узких интервалах $2,221(1)$ — $2,281(1)$ Å и $73,42(3)$ — $74,82(3)^\circ$, среднее $2,252(1)$ Å и $74,31(3)^\circ$. Эти значения связей Mn—N близки к значениям, зафиксированным для $\text{Mn}(\text{Phen})_3^{2+}$ в структурах с анионами $[\text{M}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, M = Ni [1], Co [10], где соответствующие интервалы $2,223(1)$ — $2,278(1)$, $2,217(2)$ — $2,263(2)$ Å; среднее $2,255(1)$; $2,247(2)$ Å. Остальные валентные углы на атоме Mn укладываются в интервалы $87,23(3)$ — $106,86(4)$ и $155,32(3)$ — $169,13(4)^\circ$.

В молекулах Phen длины связей C—N и C—C варьируют в интервалах $1,329(1)$ — $1,367(1)$ и $1,348(3)$ — $1,444(2)$ Å, средние значения $1,346(1)$ и $1,403(2)$ Å. Связи C(5)—C(6), C(17)—C(18) и C(29)—C(30) { $1,355(2)$, $1,355(2)$, $1,348(3)$ Å} — самые короткие и по порядку величины могут рассматриваться как двойные связи C=C. Различия химически эквивалентных и самых длинных связей C(11)—C(12), C(23)—C(24) и C(35)—C(36) в разных лигандах не превышают трех стандартных отклонений.

Хотя лиганды Phen с точностью $0,023$, $0,007$ и $0,028$ Å — плоские, двугранный угол между противоположными пиридиновыми кольцами в лигандах I, II и III равен $2,9$, $0,8$ и $3,9^\circ$ соответственно. Двугранные углы между среднеквадратичными плоскостями лигандов I и II, I и III, II и III равны $90,4$, $64,4$ и $86,9^\circ$. Атом Mn значительно отклоняется от среднеквадратичных плоскостей лигандов Phen I, II и III: на $0,506$, $0,150$ и $0,204$ Å.

Металлоциклы MnN_2C_2 плоские с точностью $0,087$, $0,027$ и $0,033$ Å, углы перегиба трех циклов по линии N...N весьма заметные и равны $14,4$, $4,5$ и $5,6^\circ$ соответственно.

Строение анионов $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ показано на рис. 1, б. Остов аниона представляет собой октаэдрический *клозо*-кластер $[\text{B}_6]$, в котором каждый атом B связан с концевым гидридным атомом H_k . Седьмой "шапочный" протон H_r связан четырехцентровой связью $2e4c$ с тремя атомами B одной треугольной грани. По расположению атома H_r оба аниона в I статистически разупорядочены. В анионе 1 атом H_r разупорядочен равновероятно (в пределах точности эксперимента) по двум позициям с фактором занятости $0,5$ над двумя гранями B(1)B(4)B(5)

и В(4)В(5)В(6), имеющими удлиненное общее ребро В(4)—В(5) 1,883 Å. В анионе 2, судя по длинам связей В—В, характер разупорядочения более сложный: граней, по которым может мигрировать протон Н_г [11], несколько. Определение и уточнение позиций атомов Н_г в 2 находится на границе возможностей метода РСА. Самые растянутые грани В(7)В(8)В(9) и В(9)В(10)В(12) имеют общую вершину В(9). Тенденция удлинения связей В—В в грани октаэдрического борного остова, над которой находится седьмой атом Н_г, по сравнению с остальными связями в В₆Н₇⁻ или в правильном октаэдре аниона В₆Н₆²⁻ здесь, как и в ранее исследованных соединениях с анионом В₆Н₇⁻ [12, 13], сохраняется. Например, в структурах [Ni(Phen)₃](В₆Н₇)₂·(СН₃)₂СО в нецентрированных гранях полностью упорядоченного аниона и в [N(СН₃)₄]₂(В₆Н₆) связи В—В короче и равны 1,697(9) [12] и 1,69(1) Å [14] соответственно.

На рис. 2 показана укладка строительных единиц в проекции кристаллической структуры на плоскость (001). Слои катионов центрированы вблизи плоскостей (200) и отделены друг от друга трансляцией вдоль оси *a*. Анионы 1 и 2 располагаются в межслоевом пространстве, вторые центрированы вблизи плоскостей (100), первые смещены относительно вторых на ~1/5 по оси *a*.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Вировцу за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Надолинный В.А., Полянская Т.М., Волков В.В. и др. // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 6. – С. 403 – 414. Nadolinnyi V.A., Polyanskaya T.M., Volkov V.V. et al. // Rus. J. Coord. Chem. – 2005. – **31**, N 6. – P. 379 – 389.
2. Полянская Т.М., Волков В.В., Дроздова М.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 730 – 740. Polyanskaya T.M., Volkov V.V., Drozdova M.K. // J. Struct. Chem. – 2005. – **46**, N 4. – P. 708 – 718.
3. Полянская Т.М., Надолинный В.А., Волков В.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 5. – С. 905 – 916. Polyanskaya T.M., Nadolinnyi V.A., Volkov V.V. et al. // J. Struct. Chem. – 2006. – **47**, N 5. – P. 894 – 905.
4. Nainan K.C., Ryschkewitsch G.E. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1970. – **6**, N 9. – P. 765 – 766.
5. Виноцкий Д.М., Резцова Т.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорганич. химии. – 1988. – **33**, № 3. – С. 800 – 803.
6. Волков В.В., Дроздова М.К., Полянская Т.М. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 6. – С. 436 – 443.
7. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03) and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
8. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
9. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. – University of Gottingen, Germany, 1998.
10. Полянская Т.М., Волков В.В., Price C. et al. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – **8**, № 1-2. – С. 229 – 236. Polyanskaya T.M., Volkov V.V., Price C. et al. // Chemistry for Sustainable Development. – 2000. – **8**, N 1-2. – P. 267 – 274.
11. Привалов В.И., Тарасов В.П., Меладзе Мамука А. и др. // Журн. неорганич. химии. – 1986. – **31**, № 5. – С. 1113 – 1119.
12. Кузнецов И.Ю., Виноцкий Д.М., Солнцев К.А. и др. // Докл. АН СССР. – 1985. – **283**, № 4. – С. 873 – 877.
13. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А. В: Химия неорганических гидридов: сборник науч. трудов. – М.: Наука, 1990. – С. 5 – 42.
14. Schaeffer R., Johnson Q., Smith G.S. // Inorg. Chem. – 1965. – **4**, N 6. – P. 917 – 918.