

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

УДК 548.737

БЕЗРУКАВНИКОВА ИРИНА МАТВЕЕВНА

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ НА ОСНОВЕ
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ДИАМИННЫХ АНАЛОГОВ

02.00.01 - Неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

БИБЛИОТЕКА
ХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА АН СССР
Москва ГСР-912, Ленинский пр-кт 31

Москва - 1990

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в лаборатории кристаллохимии.

Научные руководители:

кандидат химических наук, доцент ПОЛЫНОВА Т. Н.

член-корреспондент АН СССР ПОРАЙ-КОШИЦ М. А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук ФУРМАНОВА Н. Г.

кандидат химических наук МИХАЙЛОВ Ю. Н.

Ведущая организация: Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и и особо чистых химических веществ.

Защита диссертации состоится 25 декабря 1990 г. в 10.00 час. на заседании Специализированного совета К 002.87.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан 23 ноября 1990 г.

Ученый секретарь Специализированного совета, кандидат химических наук



И. Ф. Аленичкова

Общая характеристика работы

Актуальность

Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Edta) - наиболее яркий представитель полиаминполикарбонновых кислот - является универсальным лигандом, образуя соли практически со всеми металлами. Широкое применение этих солей (комплексонатов) в различных областях науки и техники обусловило интенсивное изучение данного класса соединений. К настоящему времени методом рентгеноструктурного анализа (РСА) исследовано более 150 комплексонатов металлов на основе H_4Edta и ее диаминных аналогов.

Хотя структурные данные имеются по комплексонатам практически всех 3d-металлов, однако целый ряд стереохимических аспектов этого класса соединений требует дальнейшего более углубленного изучения.

Из многочисленных литературных данных следует, что строение комплексов металлов с Edta^{4-} и его аналогами существенным образом зависит от стехиометрического соотношения $n_M:n_{\text{lig}}$.

Наиболее широко исследованы комплексы с составом $n_M:n_{\text{lig}} = 1:1$, данные по соединениям других составов касаются, главным образом, комплексов состава $n_M:n_{\text{lig}} = 2:1$ и носят несистематический, в большей степени случайный характер. РСА для соединений сложного состава с соотношением $n_M:n_{\text{lig}} > 3:2$ не проводился.

В последние годы наряду с классическими все большее применение находят комплексонаты на основе модифицированных лигандов - аналогов Edta^{4-} , однако в структурном плане изучены они сравнительно мало.

Особое место в химии координационных соединений занимают смешаннолигандные комплексонаты переходных металлов, обладающие многими специфическими свойствами, и хотя все более расширяется спектр ионов и молекул, участвующих в комплексообразовании в качестве сопутствующих лигандов, структурные данные по соединениям этого типа относительно немногочисленны.

К настоящему времени известно значительное количество структур, в состав которых помимо металла-комплексобразователя входит еще один металл, выполняющий роль внешнего катиона и оказывающий значительное влияние на формирование структуры. В частности, участие Ca^{2+} в образовании кристаллической структуры в каче-

стве внешнесферного катиона до такой степени изменяет ее композицию, что способ координации как основного металла, так и Ca^{2+} становится практически непредсказуем. Детального и систематического сопоставления результатов исследования таких соединений до сих пор не проводилось.

Исследование комплексонов в твердой фазе и в растворе различными физико-химическими методами позволило сделать заключение об идентичности строения координационного полиэдра металла в этих фазах, но до настоящего времени не установлено корреляции между структурными параметрами и термодинамическими характеристиками равновесий в растворе.

Задачи исследования

В связи с изложенным возникает необходимость:

- изучения методом РСА этилендиаминтетраацетатов металлов со стехиометрическим соотношением $n_M:n_{\text{lig}} > 3:2$;
- установления кристаллохимических закономерностей в строении 3d-переходных металлов на основе модифицированных лигандов - аналогов Edta^{4-} ;
- выяснения роли сопутствующих лигандов и внешнесферных катионов при формировании структур;
- установления корреляции между структурными параметрами и термодинамическими характеристиками равновесий в растворе.

Научная новизна

В настоящей работе:

- впервые методом РСА решена структура соединения $\text{Co}_5(\text{Edta})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $n_M:n_{\text{lig}} = 5:2$;
- определено строение комплексоната Co(III) на основе нового лиганда - аналога Edta - этилендиаминтетрапропионовой кислоты (H_4Edtp) состава $\text{Ca}[\text{CoEdtp}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- установлено различие в структурно-химической роли двух одинаковых монодентатных лигандов - циано-групп - при формировании структурных соединений $\text{Ca}[\text{CoEdda}(\text{CN})_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- выявлены закономерности при комплексообразовании смешаннолигандных комплексов Co(III) с этилендиаминдиуксусной кислотой в условиях конкуренции лигандов;

- установлена корреляция между структурным параметром (длиной связи M-N) и термодинамической характеристикой ($\lg K_{уст}$) в растворе.

Практическая значимость

Исследование строения 12 соединений (табл.1) кобальта и никеля на основе N_4 Edta и ее диаминных аналогов методов РСА вносит дополнительный вклад в стереохимию комплексонатов переходных металлов.

Сопоставление результатов исследования соединений различными методами позволяет более точно интерпретировать параметры, полученные косвенными физико-химическими методами.

Результаты данной работы используются при чтении курса лекций по кристаллохимии на химическом факультете МГУ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности строения соединений $Co(III)$ и $Ni(II)$ с гексадентатными аналогами Edta.
2. Влияние сопутствующих лигандов и внешнесферных катионов на характер структуры.
3. Закономерности комплексообразования смешаннолигандных комплексонатов с тетрадентатными аналогами Edta в условиях конкуренции лигандов.
4. Установление корреляции между константами устойчивости и структурными параметрами $[MeEdta]^{2-}$ комплексов.

Апробация работы

Результаты работы доложены на конкурсе молодых ученых МГУ (1990 г.), на III Всесоюзном совещании по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов (Челябичск, 1988 г.), на Всесоюзном совещании "Дифракционные методы в химии" (Суздаль, 1988 г.), на У Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Владивосток, 1989 г.), на ХУП Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 6 докладов.

Таблица 1

Перечень исследованных соединений

№ №	Название	Обозначение соединений
I	Дигидрат {ди[акво-μ-этилендиаминтетра-ацетатокобальт(II)]тетрааквокобальт(II)} диперхлорат гексааквокобальта(II)	$\text{Co}_3(\text{Edta})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{OH}_2\text{O}$
II	Гексагидрат [(s,s) этилендиаминдисукцината никеля(II)]кальция	$\text{CaNi}(\text{s,s})\text{Edds} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
III	Дигидрат [(R,R*) этилендиаминдисукцината никеля(II)]гексааквоцинк(II)	$\text{Zn}[\text{Ni}(\text{R,R}^*)\text{Edds}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
IV	Дигидрат [(этилендиаминтетра-β-пропионато)кобальтата(III)]кальция перхлората	$\text{Ca}[\text{CoEdtp}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
V	Пентагидрат азидо(этилендиаминтетра-ацетато)кобальтата(III) бария	$\text{Ba}[\text{CoEdtaN}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
VI	Дигидрат (пиридин)гидроэтилендиаминтетраацетатокобальта(III)	$[\text{CoHEdtaPy}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
VII	Хлорид гексааквокальция (μ-циано) (этилендиаминдиацетато)цианокобальта(III)	$\text{Ca}[\text{CoEdda}(\text{CN})_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
VIII	Пентагидрат би[диазидо(этилендиамин-диацетато)кобальтата(III)] бария	$\text{Ba}[\text{CoEdda}(\text{N}_3)_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
IX	Дигидрат (α-глицинато) (этилендиамин-диацетато)кобальта(III)	$[\text{CoEddaGly}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
X	Дигидрат [(циано)этилендиамино)этилендиаминдиацетато]кобальта(III)	$[\text{CoEdda}(\text{CN})\text{En}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
XI	Моногидрат [u-fac (диэтилентриамино) (этилендиаминдиацетато)кобальта(III)] перхлорат	$[\text{CoEddaDien}]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
XII	Моногидрат [ди(амино)(I-диэтилентриаминноацетато)кобальта(III)] диперхлорат	$[\text{CoI-Dtma}(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного обсуждению структурных функций диаминных комплексонов 3d-металлов, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, библиографии и приложения.

Общая характеристика эксперимента

Соединение I получено в Институте неорганической химии СО АН СССР Мячиной Л.И. и Логвиненко В.А., соединения II и III синтезированы на кафедре неорганической химии МГУ Ковалевой И.Б., остальные соединения синтезированы в Институте физики АН БССР Позняком А.Л.

Рентгеноструктурное исследование проводилось на автоматическом дифрактометре САВ-4: ω -сканирование, $\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор. Расчеты проводились с использованием комплекса программ "Shelx" и "Xanadu" на ЭВМ ЕС-1080.

Структуры I, VIII, IX решены прямым методом, остальные - методом тяжелого атома. Уточнение координат проводилось в анизотропно-изотропном (для атомов H) приближении. Основные кристаллографические данные исследованных соединений приведены в табл. 2.

Установление корреляции между структурными параметрами и термодинамическими характеристиками равновесий в растворе проводилось совместно с кандидатом химических наук Поповым К.И. (ИРЕА).

Строение комплекса Co(II) состава $\text{Co}_5(\text{Edta})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (I)

В Институте неорганической химии СО АН СССР, где было синтезировано соединение I, сделана попытка определить строение комплекса на основе данных, полученных различными физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, магнетохимия, термогравиметрия, электронная спектроскопия). Авторы пришли к заключению, что этот комплекс имеет "многоядерное" строение и координационное число Co(II) равно шести. Первое заключение оказалось справедливым, второе - лишь частично.

Как показало структурное исследование, в I атомы Co(II) занимают три независимые позиции (две общие и одну частную в центре инверсии) и имеют разные координации. Координационное число атома Co(1) равно 7 (рис. 1). Его окружение составляют четыре атома кислорода, два атома азота лиганда Edta^{4-} и молекула воды. Атом Co(2), находясь в центре инверсии, выполняет мостиковую функцию между

Таблица 2

Кристаллографические характеристики исследованных соединений

N	a	b	c	α	β	γ	z	Φ	IP	M	N	R
1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11	12
I	7,524 (4)	13,050 (4)	13,655 (2)	109,21(2)	93,36(2)	95,77(2)	1	P $\bar{1}$		38	3165	0,09
II	8,822(2)	21,023(4)	10,756(4)	90	90	90	4	P2 $_1$,2		29	2320	0,05
III	30,546(2)	15,876(4)	9,907(4)	90	90	110,70(4)	8	B2 $'_b$		30	4744	0,03
IV	7,585(2)	9,236(4)	15,184(4)	91,19(2)	103,76(2)	97,08(2)	2	P1		33	1596	0,05
V	11,389(2)	12,614(2)	13,308(2)	90	90,58(2)	90	4	P2 $_1/n$		32	3299	0,03
VI	24,229(2)	10,568(2)	7,122(4)	90	90	99,51(5)	4	P2 $_1/a$		29	2369	0,05
VII	6,855 (2)	12,368(2)	11,376(2)	90	106,93	90	2	P2 $_1$		25	2730	0,04
VIII	9,934(2)	11,755(2)	14,204(4)	97,18(2)	90	114,96(2)	2	P $\bar{1}$		45	2366	0,06
IX	8,628(1)	15,274(2)	10,072(2)	90	90	102,37(5)	4	P2 $_1/b$		20	2250	0,05
X	9,156(3)	10,564(3)	15,484(3)	90	90	110,67(5)	4	P2 $_1/b$		21	1857	0,06
XI	9,243(2)	13,046(3)	14,167(4)	90	90	91,19(2)	4	P2 $_1/b$		26	2634	0,06
XII	7,740 (2)	8,489 (2)	26,798 (2)	90	90	96,87(2)	4	P2 $_1/a$		25	2938	0,05

Над - количество независимых неводородных атомов

N - количество отражений с $J > 3 \sigma (J)$

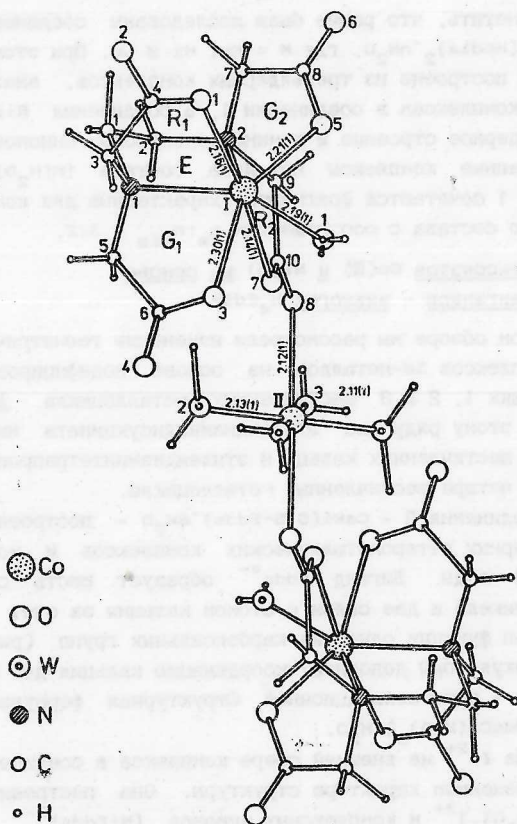


Рис. 1. Трехъядерный комплекс состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Edta}]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2-}$ в структуре 1.

двумя симметрически связанными комплексами $[\text{CoEdta}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и включает в свою координацию два карбонильных атома кислорода O(8) двух лигандов Edta^{4-} . До шести координация атома Co(2) дополняется четырьмя молекулами воды. Мостиковая функция атома Co(2) приводит к образованию трехъядерного комплекса состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Edta}]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2-}$. Кроме того, в структуре присутствуют аквакомплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Группы CoO_4^- располагаются между трехъядерными комплексами и аквакомплексами $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В структуре действует сложная система H-связей.

Интересно отметить, что ранее были исследованы соединения с общей формулой $M_3(NEdta)_2 \cdot nH_2O$, где $M = Mn, Ni$ и Co . При этом, соединение марганца построено из трехъядерных комплексов, аналогичных трехъядерным комплексам в соединении I, а соединения $Ni(II)$ и $Co(II)$ имеют моноядерное строение и помимо комплексных анионов содержат гидратированные комплексы металлов состава $[M(H_2O)_6]^{2+}$, т.е. в соединении I сочетаются фрагменты, характерные для комплексов более простого состава с соотношением $n_m : n_{lig} = 3:2$.

Сtereoхимия комплексонатов $Co(III)$ и $Ni(II)$ на основе модифицированных лигандов - аналогов H_4Edta

В литературном обзоре мы рассмотрели изменение геометрических характеристик комплексов 3d-металлов на основе модифицированных лигандов, содержащих 1, 2 и 3 шестичленных металлоцикла. Данная работа добавила к этому ряду два этилендиаминдисулфината никеля, содержащих по два шестичленных кольца и этилендиаминтетрапропионат $Co(III)$, содержащий четыре шестичленных металлоцикла.

Структура соединения II - $CaNi(S,S-Edds) \cdot 6H_2O$ - построена из биядерных молекулярных гетерометаллических комплексов и молекул кристаллизационной воды. Лиганд $Edds^{4-}$ образует шесть связей ($2n+40$) с атомом никеля и две связи с атомом кальция за счет тридентатно-мостиковой функции одной из карбоксильных групп (рис.2). Пять из шести молекул воды дополняют координацию кальция до семи. Одна молекула воды - кристаллизационная. Структурная формула соединения II - $[NiEddsCa(H_2O)_5] \cdot H_2O$.

Замена Ca^{2+} на Zn^{2+} на внешней сфере комплекса в соединении III сопровождается изменением характера структуры. Она построена из аквакатионов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и комплексных анионов $[NiEdds]^{2-}$, связанных между собой лишь системой водородных связей. Координация $Ni(II)$, в целом, такая же, как в структуре II: в комплексах реализуется наиболее выгодная транс- $O(5)$ конфигурация. Структура III является раченатом S,S- и R,R-форм комплекса.

В структурах II и III действует сложная система водородных связей с участием молекул воды и атомов азота и кислорода лиганда $Edds^{4-}$.

Соединение состава $Ca[CoEdtr]ClO_4 \cdot 2H_2O(IV)$ является первым комплексом $Co(III)$ с лигандом этилендиаминтетрапропионатом, исследованным методом PCA. Структура построена из комплексных анионов

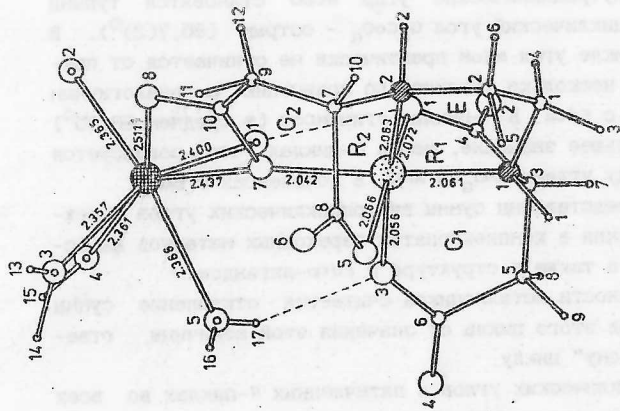


Рис.3 Катионный комплекс состава $[\text{Ni}_2\text{O}_5\text{CaEt}_2\text{Am}_2]$ в структуре II

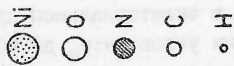
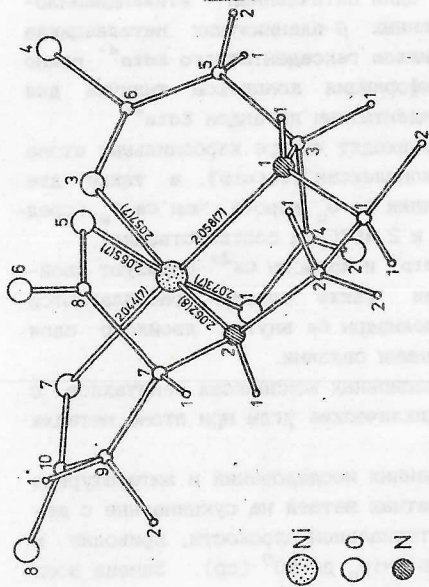


Рис.3 Анионный комплекс $[\text{NiEDDA}]^{2-}$ в структуре III

$[\text{CoEdtp}]^-$, катионов Ca^{2+} и молекул кристаллизационной воды. Гексадентатный лиганд Edtp^{4-} образует один пятичленный - этилендиаминовый (E) цикл и четыре шестичленных β -аланинатных металлоцикла (рис. 4). Взаимное расположение циклов гексадентатного Edtp^{4-} можно выразить символом E,G/R, т.е. конформация комплекса типична для октаэдрических комплексов с гексадентатным лигандом Edta^{4-} .

В координационный полиэдр Ca входят четыре карбонильных атома кислорода, относящиеся к разным комплексам $[\text{CoEdtp}]$, а также две молекулы воды, причем все расстояния Ca-O_u короче, чем Ca-O_w (средние значения составляют 2,329(4) и 2,457(4)Å соответственно).

В результате комплексы $[\text{CoEdtp}]$ и катионы Ca^{2+} образуют двойные катионные слои, между которыми также слоями располагаются анионы ClO_4^- . Комплексы Co(III) и полиэдры Ca внутри двойного слоя дополнительно укрепляются водородными связями.

Как известно, в шестикоординационных комплексах d-металлов с гексадентатным Edta^{4-} все внутрициклические углы при атоме металла всегда меньше 90° .

Анализируя результаты собственных исследований и литературные данные, отмечаем, что замена ацетатных ветвей на сукцинатные с шестичленными металлоциклами в экваториальной плоскости, приводит к увеличению внутрициклических углов mmio_G до 90° (ср). Замена всех пятичленных циклов на шестичленные при переходе к $[\text{CoEdtp}]^-$ приводит к тому, что внутрициклические углы ncso становятся тупыми ($92,4^\circ$ ср), а эксациклический угол o_Gcoo_G - острым ($85,7(2)^\circ$). В этилендиаминовом цикле угол ncsm практически не отличается от прямого ($90,4^\circ$), т.е. несколько увеличен по сравнению с аналогичным углом в комплексах с Edta . В R-циклах углы ncso (в среднем $93,05^\circ$) имеют несколько большее значение, чем в G-циклах, что согласуется с соотношением между углами mmo_G и mmo_R в комплексах с Edta .

В таблице 3 представлены суммы внутрициклических углов и межплоскостные расстояния в комплексонатах переходных металлов на основе Edds -лиганда, а также в структуре с Edtp -лигандом.

Мерой напряженности металлоцикла считается отклонение суммы внутривелатных углов этого цикла от значения этой величины, отвечающей "ненапряженному" циклу.

Суммы внутрициклических углов в пятичленных R-циклах во всех случаях меньше суммы, отвечающей "ненапряженному" циклу $538,5^\circ$, т.е. напряженность металлоцикла выражается в его чрезмерной гофри-

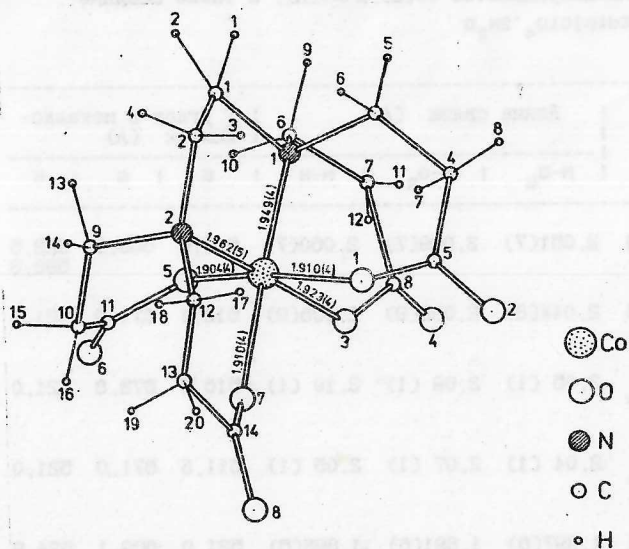


Рис. 4. Комплекс $[\text{CoEdtp}]^{2-}$ в структуре 1У.

рованности. Суммы внутрциклических углов в шестичленных 6-циклах (и в 8-циклах в Edtp) во всех случаях больше суммы, отвечающей "ненапряженному" циклу 648° , т.е. напряженность металлоцикла выражается в его заниженной гофрированности - "уплощении", но ее можно считать весьма условной, поскольку валентные углы при атомах кислорода вообще могут варьировать в достаточно широких пределах без существенного ослабления связи с металлом. Это подтверждается тем, что расстояния M-O_G в этилендиаминдисукуцинатах не удлинены (таблица 3), а в соединениях II, III, (1), (2) даже короче, чем M-O_R , хотя обычно в комплексах с Edta связи M-O_G бывает несколько длиннее, чем M-O_R , как и в комплексе $[\text{CoEdtp}]^-$.

Таблица 3

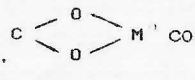
Суммы углов и неплоскостные расстояния в металлоциклах этилендиаминдисукцинатов Co(III) и Ni(II), а также соединения Ca[CoEdtp](ClO₄)₂·2H₂O

Соединение	Длина связи (А)			Σ углов в металлоциклах (А)		
	M-O _E	M-O _R	M-N	E	G	R
Ca[Ni(R,R)Edds]·6H ₂ O (II)	2,051(7)	2,069(7)	2,060(7)	511,6	669,0	522,5 530,3
Zn[Ni(S,S)Edds]·8H ₂ O (III)	2,044(8)	2,062(9)	2,058(9)	512,1	671,0	521,0
[Ni ₂ (S,S)Edds]·7H ₂ O (1)*	2,05 (1)	2,09 (1)	2,10 (1)	516,5	673,8	521,0
[Ni ₂ (S,S)Edds]·10H ₂ O (2)*	2,04 (1)	2,07 (1)	2,05 (1)	511,8	671,0	521,0
Li[Co(R,S)Edds]·3H ₂ O (3)*	1,897(6)	1,891(6)	1,898(6)	521,0	669,1	524,9 533,1
[Co ₃ (R,S)Edds] ₂ ·14H ₂ O (4)*	1,92 (2)	1,89 (2)	1,92 (2)	523,8	670,1	522,5 531,9
Ca[CoEdtp](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O (IV)	1,916(4)	1,907(4)	1,955(5)	514,6	685,0	682,0

* - литературные данные

Анализируя таблицу, можно также отметить, что в комплексах II, (3), (4) наблюдается значительная разность в гофрированности R-циклов (в II и (3) соединениях Δ=8°; в (4) Δ=10°). В остальных со-

единениях суммы β -циклов близки, и в табл. 3 представлены средние значения этих величин. Это различие связано с характером структуры соединений. В (1), (2) и III лиганд Edds координируется только одним атомом металла, тогда как в соединениях IV, (3) и (4) одна из β -

карбокисльных групп образует четырехчленный цикл  со вторым атомом металла.

Данные таблицы показывают, что это приводит к уменьшению гофрированности сопряженного с ним пятичленного β -цикла, т.е. к отмеченному выше увеличению суммы внутрициклических углов на $8-10^\circ$.

При переходе от Edds^{4-} к Edtp^{4-} , т.е. при замене пятичленных β -циклов на шестичленные сумма углов в них, естественно, возрастает и становится такой же как в β -циклах (соединение IV). При отсутствии сопряжения циклов по углеродному атому (как в Edds) оба шестичленных цикла (β - и γ -) становятся еще более плоскими: их суммы углов возрастают еще на $10-15^\circ$.

Смешаннолигандные комплексы Co(III)

Примерами комплексообразования Co(III) с Edta^{4-} и монодентатными конкурирующими лигандами могут служить соединения У и У1, в которых монодентатный конкурирующий лиганд вытесняет из координационной сферы Co(III) один из экваториальных глицинатных циклов, более напряженных, чем аксиальные из-за сопряжения в одной и той же плоскости сразу трех металлоциклов. Структура У (рис. 5) построена из комплексных анионов $[\text{CoEdtaN}_3]^{2-}$, катионов Ba^{2+} и молекул кристаллизационной воды. Условную экваториальную плоскость октаэдра Co(III) образуют атомы N(1), N(2) и O(1) лиганда Edta и атом N(3) азид-иона.

K4 атома $\text{Ba} - 9$. В его окружение помимо трех молекул воды входят пять неkoordinированных кобальтом атомов кислорода лигандов Edta^{4-} , принадлежащие пяти различным комплексам, и атом N(5) азид-иона. Таким образом, формируется полимерная структура, дополнительно укрепленная водородными связями.

В состав структуры У1 входят молекулярные комплексы $[\text{CoNEdtaPy}]$ (рис. 6) и молекулы кристаллизационной воды. Атом N(3) молекулы пиридина, как и конкурирующий лиганд в У, находится в экваториальной плоскости искаженного октаэдра Co(III) .

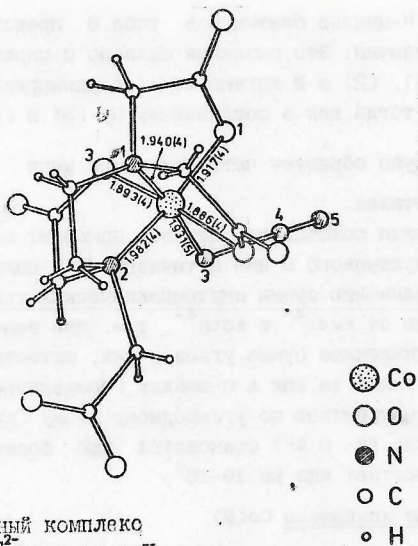


Рис.5 Анионный комплекс $[\text{CoEdtaN}_3]^-$ в структуре V

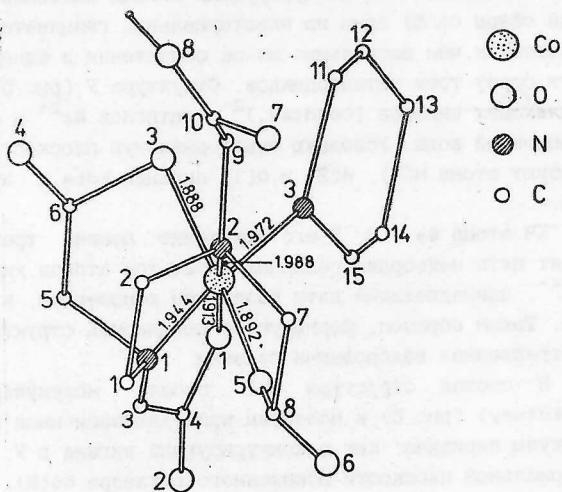


Рис.6 Молекулярный комплекс $[\text{CoNEdtaPy}]$ в структуре II

Основные фрагменты структуры - молекулярные комплексы [Co(edta)Ru] и молекулы кристаллизационной воды объединены водородными связями в слои, между которыми осуществляется Ван-дер-Ваальсово взаимодействие.

Комплексы У и У1, где Edta и соответственно nEdta пентадентатны, имеют EG/R-E, -/R конфигурацию. Исследование структур с тетрадентатными диаминными лигандами (соединения УП и УШ) показало, что и в этих соединениях Co(III) сохраняется та же конфигурация E, -/R.

Ближайшим тетрадентатным аналогом H_4Edta является этилендиамин $N-N'$ -диуксусная кислота H_2Edda , отличающаяся от первой количеством ацетатных ветвей. Будучи линейным тетрадентатным лигандом, H_2Edda участвует в образовании смешанных комплексов переходных металлов, которые, как правило, имеют КЧ = 6. Теоретически, комплекс $[CoEdda(L)_2]$, где L - монодентатный лиганд, может существовать в виде трех геометрических изомеров α -cis, β -cis и trans (рис.7).

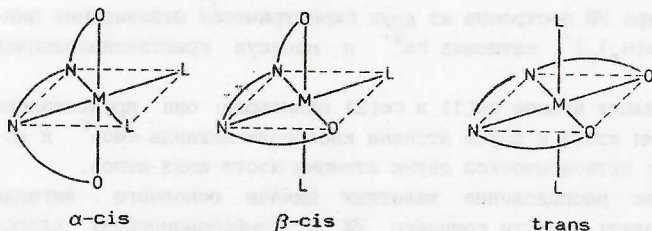


Рис.7. Геометрические изомеры комплекса $[MEddaL_2]$.

При комплексообразовании с бидентатным сопутствующим лигандом trans-форма невозможна.

В диссертационной работе исследованы пять смешаннолигандных соединений Co(III) с $Edda^{2-}$ и двумя моно (циано-группы и азид-ионы), одним би (глицинат-ион), одновременно моно (циано-группа) и би (этилендиамин) и одним три (диэтилентриамин) дентатными сопутствующими лигандами.

Структура УП построена из положительно заряженных биядерных гетерометаллических комплексов состава $[(H_2O)_6Ca(\mu-NC)CoEdda(CN)]^+$ и анионов Cl^- . Октаэдрическая координация атома Co(III) включает

атомы углерода двух цианид-ионов, два атома азота и два атома кислорода лиганда Edda^{2-} (рис.8). Взаимное расположение металлоциклов отмечает α -cis-изомеру.

Два лиганда CN^- выполняют разные структурные функции. Один из них, связанный с атомом Co атомом углерода $\text{C}(8)$, образует также связь с атомом Ca через атом азота $\text{N}(4)$, выполняя роль "мостика". Второй лиганд CN^- связан только с атомом Co посредством атома $\text{C}(7)$.

Кроме атома азота $\text{N}(4)$ в координационную сферу иона Ca^{2+} входят шесть молекул воды.

В сложной системе n -связей в качестве доноров протонов участвуют оба атома азота Edda^{2-} -лиганда и все шесть молекул воды, а в качестве акцепторов протона - три из четырех атомов кислорода Edda -лиганда, одна молекула воды и анион хлора объединяют комплексные катионы и анионы хлора в трехмерный каркас. Структурную формулу соединения УП можно представить в виде $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Ca}(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})\text{Edda}]\text{Cl}$.

Структура УШ построена из двух симметрически независимых анионов $[\text{CoEdda}(\text{N}_3)_2]^-$, катионов Ba^{2+} и молекул кристаллизационной воды. (Рис.9)

Координация атомов $\text{Co}(1)$ и $\text{Co}(2)$ одинакова: она представлена двумя атомами азота и двумя атомами кислорода лиганда Edda^{2-} и дополняется до октаэдрической двумя атомами азота азид-ионов.

Взаимное расположение хелатных циклов основного лиганда Edda^{2-} позволяет отнести комплекс УШ к конформационному классу E_h -/R. Положение сопутствующих лигандов отвечает α -дис конфигурации.

В отличие от циано-групп в соединении УП, выполняющих различные структурные функции, при форнировании структуры УШ все четыре азид-иона ведут себя одинаково, выполняя роль "мостиков" между комплексами кобальта и катионами Ba^{2+} .

Координационное число атома Ba равно 9. В его окружение входят два карбонильных атома кислорода от разных комплексов $[\text{CoEdda}(\text{N}_3)_2]^-$, четыре атома азота азид-ионов и три молекулы воды. В сложной системе n -связей участвуют все шесть молекул воды и все карбонильные атомы кислорода комплексов $[\text{CoEdda}(\text{N}_3)_2]^-$.

Структура IX $([\text{CoEddaGly}] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ построена из молекулярных комплексов $[\text{CoEddaGly}]$ (рис.10) и молекул кристаллизационной воды.

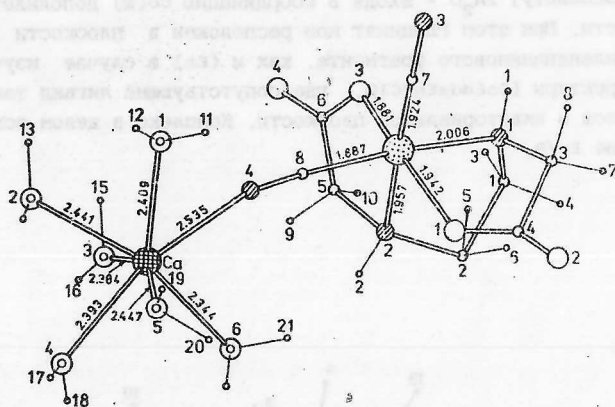


Рис.8 Динуклеарный комплекс $[(H_2O)_6Co_2NCSCoEd da (GN)]^+$ в структуре VII

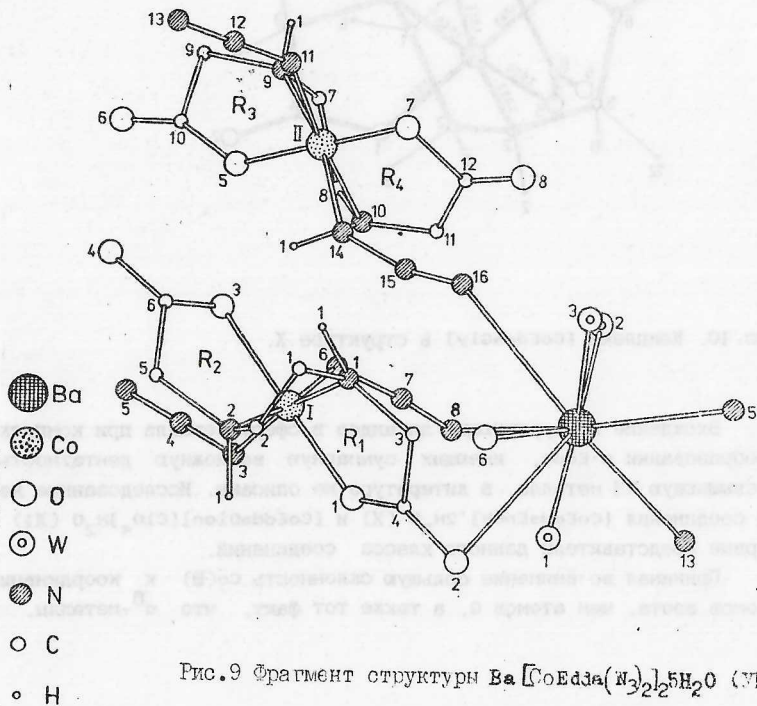


Рис.9 Фрагмент структуры $Ba [CoEd da (N_3)_2]_2 \cdot 5H_2O$ (VIII)

Бидентатный сопутствующий лиганд-глицинат ион в IX - $[\text{CoEddaGly}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - входя в координацию Co(III) дополняет его КЧ до шести. При этом глицинат ион расположен в плоскости центрального этилендиаминового фрагмента, как и (En) в случае изученной ранее структуры $[\text{CoEddaEn}]\text{ClO}_4$, где сопутствующий лиганд также располагался в экваториальной плоскости. Комплекс в целом сохраняет строение E-/R.

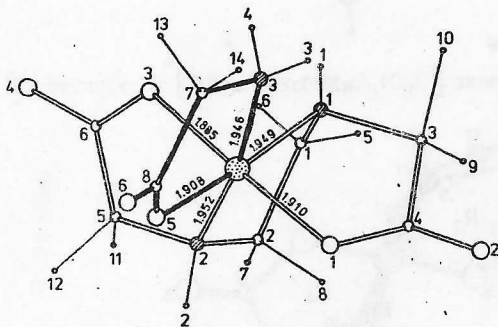


Рис. 10. Комплекс $[\text{CoEddaGly}]$ в структуре X.

Вхождение конкурирующих лигандов в сферу металла при комплексообразовании с Edda, имеющих суммарную возможную дентатность, превышающую КЧ металла, в литературе не описаны. Исследованные нами соединения $[\text{CoEddaEnCN}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X) и $[\text{CoEddaDien}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X1) - первые представители данного класса соединений.

Принимая во внимание большую склонность Co(III) к координации атомов азота, чем атомов кислорода, а также тот факт, что d^6 -металлы, в

частности, Co(III) не склонны к повышению координационного числа выше шести, можно было бы априори предполагать, что введение En совместно с циано-группой или диэтилентриамина в комплексы Co(III) с Edda приведет к тому, что лиганд Edda понизит дентатность до трех, и одна из ацетатных ветвей основного лиганда не будет координирована.

Как показало структурное исследование, в комплексах (X и X1) действительно вытесняется ацетатная ветвь Edda . При этом в X, содержащем CN и En , построенном из молекулярных комплексов состава $[\text{CoEddaEnCN}]$ (рис. 11) и молекул кристаллизационной воды, монодентатный циано-лиганд располагается в транс-позиции к атому O , а атомы азота En и Edda -лигандов - в транс-позиции друг к другу. В X1, содержащем тридентатный Dien , построенном из катионных комплексов $[\text{CoEddaDien}]^+$ (рис. 12), анионов ClO_4^- и молекул кристаллизационной воды, центральный атом азота N(4) этого лиганда находится в транс-позиции к атому N Edda , несущему "свободную" ацетатную ветвь, а боковые атомы N(3) и N(5) располагаются в транс-позициях к атомам N(1) и O(1) глицинатного металлоцикла Edda . Аналогия между комплексами в X и X1 будет полной, если в X мысленно соединить группу CN с атомом N En , находящимся в транс-позиции к атому N Edda , несущему свободную ацетатную ветвь.

1-Диэтилентриаминмоноуксусная кислота (1- Hdtma) является линейным потенциально тетрадентатным лигандом, образующим при координации с атомом металла три пятичленных хелатных цикла.

Исследованный комплекс КП состава $[\text{Co(1-Dtma)(NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ построен из катионов $[\text{Co(1-Dtma)(NH}_3)_2]^{2+}$ (рис. 13), анионов ClO_4^- и молекул кристаллизационной воды. Строение комплексного катиона отвечает β -конфигурации.

Таким образом, замена одного из глициновых циклов в Edda^{2-} на этилендиаминовый (т.е. переход к Dtma^-) приводит к изменению конфигурации комплекса: переходу от α - к β -строению.

Роль внешнего сферного катиона в формировании структуры. Структурная функция атомов кальция

В комплексных соединениях, содержащих два различных катиона, как состава $\text{M}^1[\text{MEDta}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, так и других составов атом M^1 формально выполняет роль внешнего сферного катиона.

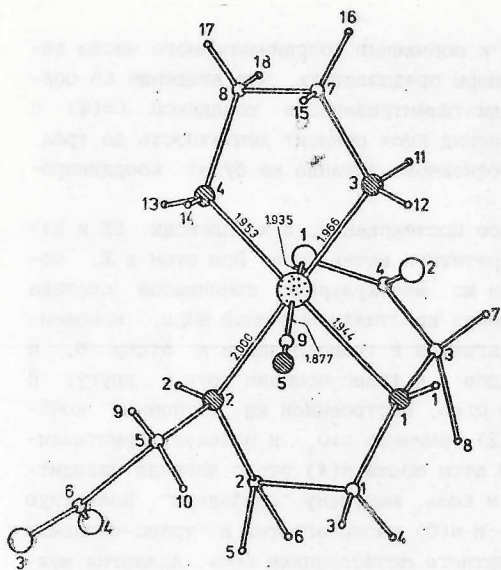


Рис. II Комплекс $[CoEda(En)CN]$ в структуре X

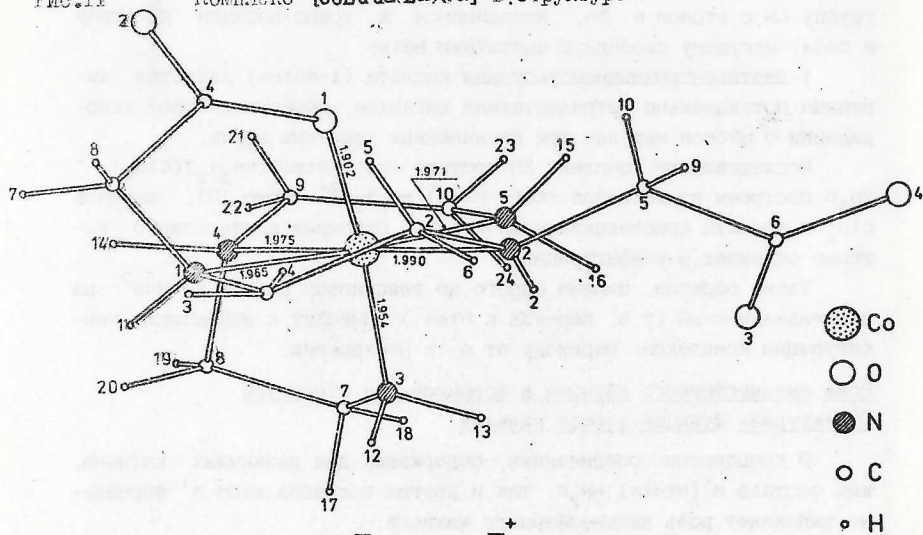


Рис. 12 Комплексный катион $[CoEdaDien]^+$ в структуре XI

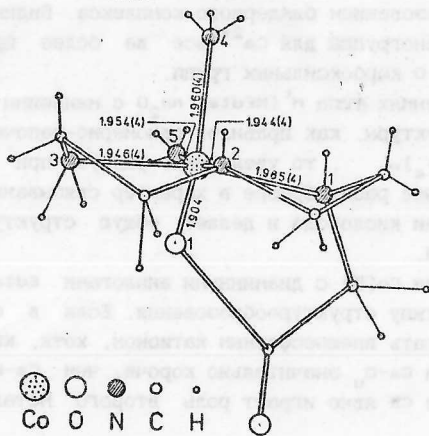


Рис. 13. Комплекс $[Co(1-\Delta)(NH_3)_2]^+$ в структуре XII

Катион M^I может быть полностью гидратирован, что ведет к образованию островной структуры, построенной из комплексных анионов и гидратированных катионов, либо может связывать карбоксилатные атомы диаминоного лиганда металла M , лишь дополняя свою координацию молекулами воды, что ведет к образованию полимеров или олигомеров. Во втором случае M лишь условно можно назвать внешнесферным катионом, особенно если в его координации участвуют и атомы O_U и ато-

мы O_C^* с образованием четырехчленных циклов $M \begin{matrix} O \\ / \quad \backslash \\ O \end{matrix} C$.

Как следует из анализа собственных и литературных данных, в соединениях с диаминоными комплексонатами переходных металлов катион кальция координирует карбоксильные атомы комплексона. Единственным исключением является структура $Ca[CoEdda(CN)_2]Cl \cdot 6H_2O$ (УП),

* O_C - атом кислорода, координированный металлом;
 O_U - атом кислорода, не координированный металлом.

в которой Ca связан с Co не через ацетатную ветвь, а через мостиковую группу см с образованием биядерного комплекса. Видимо, связывание с атомом N цианогруппы для Ca^{2+} все же более предпочтительно, чем с атомом O карбоксильных групп.

Но если в соединениях типа $M' [M'Edta] nH_2O$ с меньшими по размеру радиусами M' структуры, как правило, одномерно-цепочечные полимерные $[M'EdtaM'(H_2O)_4]_{\infty}$, то увеличение радиуса при переходе к Ca^{2+} привносит большое разнообразие в характер связывания Ca с карбоксилатными атомами кислорода и делает общую структуру кристалла непредсказуемой.

Все три соединения Co(III) с диаминными аналогами $Edta^{4-}$, совершенно различны по типу структурообразования. Если в структуре IУ Ca^{2+} еще можно считать внешнесферным катионом, хотя, как уже отмечалось, длины связей Ca-O_q значительно короче, чем Ca-W, то в структурах II и УП атом Ca явно играет роль второго металла-комплексообразователя.

Корреляция между константами устойчивости и структурными параметрами этилендиаминтетраацетатов 3d-элементов

Из сравнения спектров ГМР и данных РСА следует, что при переходе из кристаллической фазы в раствор центральный ион сохраняет свое окружение, что позволило нам попытаться установить зависимость между константами устойчивости комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с $Edta$ и расстоянием металл-лиганд соответствующих кристаллов.

Поскольку в водном растворе искажения $m-lig$ усредняются, то корреляционные зависимости имеет смысл проводить только для кристаллов с минимальным искажением координационного полиэдра.

Задав в качестве критерия неискаженности комплексного аниона различия, не превышающие 0,08А для связей $m-o$ и 0,02А для расстояний $m-n$ в гексадентатном $Edta$, мы смогли отобрать только 5 структур из 19 кристаллогидратов (Кембриджский центр кристаллографических данных) для сопоставления со значениями $lg K_{ML}$. Оказалось, что значения $lg K_{ML}$ уменьшаются почти линейно с ростом расстояний $m-n$. Для расстояний $m-o$ подобной закономерности не наблюдается (рис. 14).

Необходимо отметить, что для ионных радиусов этих же катионов корреляции вообще получить не удается, что еще раз подтверждает

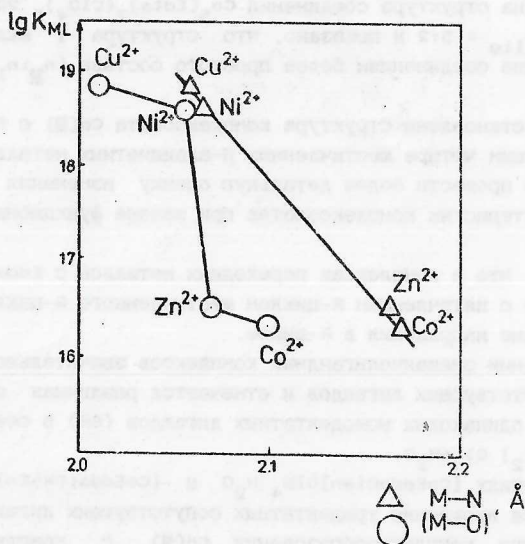


Рис. 14. Корреляционная зависимость между $\lg K_{уст}$ этилендиаминтетраацетатов 3d-металлов и длиной связи M-lig в соответствующих кристаллах

вывод о несимпатности изменения расстояния M-N от соединения к соединению и изменения формальных и ионных радиусов.

Полученные данные можно расценивать как свидетельство определяющей роли ковалентности связи M-N по сравнению с M-O в этилендиаминтетраацетатах обсуждаемых катионов при увеличении прочности образуемых ими комплексов.

В В О Д Ы

С целью объективного доказательства строения комплексонов кобальта и никеля на основе N_4Edta и ее диаминных аналогов проведено рентгеноструктурное исследование 12 соединений, в результате которого:

1. Установлена структура соединения $\text{Co}_5(\text{Edta})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $n_{\text{M}}:n_{\text{lig}} = 5:2$ и показано, что структура 1 включает фрагменты, присущие соединениям более простого состава ($n_{\text{M}}:n_{\text{lig}} = 3:2$).

2. Впервые установлена структура комплексоната $\text{Co}(\text{III})$ с Edtp^{4-} -лигандом, образующим четыре шестичленных β -аланинатных металлоцикла, что позволило провести более детальную оценку изменения геометрических характеристик комплексонатов при замене функциональных групп лиганда.

3. Показано, что в комплексах переходных металлов с Edds^{4-} -лигандом сопряжение с пятичленным κ -циклом шестичленного ϵ -цикла вызывает значительные напряжения в κ -цикле.

4. При изучении смешаннолигандных комплексов значительно расширен спектр сопутствующих лигандов и отмечается различная структурная роль двух одинаковых монодентатных лигандов (CN) в соединении $\text{Ca}[\text{CoEdda}(\text{CN})_2] \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5. В соединениях $[\text{CoEddaDien}]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoEdda}(\text{CN})\text{En}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ впервые отмечается вхождение тридентатных сопутствующих лигандов в сферу металла при комплексообразовании $\text{Co}(\text{III})$ с комплексами $[\text{Edda}]^{2-}$; показано, что в этом случае происходит размыкание одной из ветвей основного лиганда.

6. Проанализирована роль катиона Ca^{2+} в изменении структурных функций диаминных лигандов. Показано, что Ca^{2+} является металлоконкурентом в формировании структур и не может быть априори отнесен к внешнесферным катионам.

7. На примере пяти полимерных соединений установлена корреляция между константой устойчивости комплексов $[\text{Medta}]^{2-}$ в растворе и длиной связи $\text{M}-\text{N}$ в кристаллах этилендиаминтетраацетатов $3d$ -металлов.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А., Позняк А.Л. Кристаллическая и молекулярная структура дигидрата α -глицината(этилендиамин- n, n' -диацетато)кобальта(III). // Коорд. химия. - 1990. - 16, н 7. - С. 955-959.

2. Безрукавникова И.М., Польшова Т.Н., Позняк А.Л., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура пентагидрата азидо(этилендиаминтетраацетато)кобальтата(III) бария. // Коорд. химия. - 1990. - 16, н 8. - С. 1036-1091.

3. Безрукавникова И.М., Бурштейн И.Ф., Польшова Т.Н., Позняк А.Л., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура хлорида гексааквокобальта (μ -циано)(этилендиамин- N,N' -диацетато) цианокобальта(III). // Коорд. химия. - 1990. - 16, № 10, - С. 1378-1382.

4. Польшова Т.Н., Безрукавникова И.М., Филиппова Т.В., Сысоева Т.Ф., Бурштейн И.Ф., Порай-Кошиц М.А. Строение некоторых комплексонатов переходных металлов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее аналогов. III Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонатов металлов. - Тезисы докладов. Челябинск, 1988, с. 38-39.

5. Польшова Т.Н., Позняк А.Л., Филиппова Т.В., Безрукавникова И.М., Бурштейн И.Ф., Сысоева Т.Ф., Порай-Кошиц М.А. Стереохимические аспекты реакций замещения этилендиаминтетраацетатов кобальта. Всесоюзное совещание "Дифракционные методы в химии". - Тезисы докладов. Суздаль, 1988, с. 187.

6. Безрукавникова И.М., Филиппова Т.В., Польшова Т.Н. Некоторые стереохимические аспекты строения диаминных комплексонатов $Co(III)$, $Ni(II)$ и $Cu(II)$. У Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. - Тезисы докладов. Владивосток, 1989, с. 177.

7. Безрукавникова И.М. Строение комплексонатов кобальта на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее аналогов. Конференция молодых ученых хим. факультета МГУ. - Тезисы докладов. М., МГУ, 1989, с. 60-62.

8. Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А., Филиппова Т.В., Безрукавникова И.М. Некоторые аспекты строения диаминных комплексонатов переходных металлов. ХУП Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. - Тезисы докладов. Минск, 1990, с. 396.

9. Безрукавникова И.М., Митрофанова Н.Д., Ковалева И.Б. Сопоставление результатов физико-химических исследований строения этилендиаминдисукцинатов никеля. ХУП Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. - Тезисы докладов. Минск, 1990, с. 496.

И.Ф. Бурштейн

Подп. в печ. 12.11.90. Формат изд. 60x84 1/16.
Объем 1,5 п.л. Заказ 190/у Тираж 100

ИП "Печатник" Мосгорпечать Н. Краснохолмская д. 5