

УДК 546.732:546.742

К 100-летию кафедры кристаллографии  
Санкт-Петербургского государственного университета

## НОВЫЕ СУЛЬФАТЫ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ, ТЕМПЛАТИРОВАННЫЕ КАТИОНОМ N,N'-ДИМЕТИЛЭТИЛЕНДИАММОНИЯ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

© 2025 г. Д. О. Чаркин<sup>1,2</sup>, В. Е. Киреев<sup>2</sup>, Н. В. Сомов<sup>3</sup>, Д. Н. Дмитриев<sup>1,2</sup>,  
А. М. Банару<sup>1,2</sup>, С. М. Аксенов<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup>ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия<sup>3</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

\*E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 01.12.2024 г.

Принята к публикации 01.12.2024

Методом изотермического испарения получены кристаллы новых двойных сульфатов (dmedaH<sub>2</sub>) [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**1**) и (dmedaH<sub>2</sub>)[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**2**), а также (dmedaH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (**3**), где dmeda – N,N'-диметилэтилендиамин. Соединения кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр. P $\bar{1}$ ), соединение **3** характеризуется ромбической сингонией (пр. гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>). Структура **1** содержит изолированные октаэдрические катионы [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> и тетраэдры SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в структуре **2** присутствуют комплексные анионы *транс*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Структуры **1** и **2** сопоставлены со структурами двойных сульфатов кобальта и никеля с этилендиаммонием, в которых наблюдается обратная картина. Образование как аква-, так и аквасульфатных комплексов характерно для катионов переходных 3d-металлов. В случае двойных сульфатов переходных металлов с неорганическими катионами гидратное число в большей степени зависит от температуры синтеза и ионного радиуса одновалентного металла, в случае двойных сульфатов с органическими катионами картина более сложная. Кристаллическую структуру соединения **3** также можно рассматривать как псевдослоистую, катионный слой образован только органической составляющей, в анионный входят и молекулы воды. В анионном слое имеются полости, объем которых позволяет предположить, что при определенных условиях они могут быть заняты молекулами воды, что соответствовало бы составу (dmedaH<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O. Топологический анализ полученных соединений показал, что металлокомплексы с этилендиаммонием демонстрируют относительно большую структурную сложность Н-связей при меньшей сложности структурных единиц по сравнению с N,N'-диметилэтилендиаммонием.

DOI: 10.31857/S0023476125030136, EDN: BCXZUA

### ВВЕДЕНИЕ

Двойные и более сложные сульфаты переходных 3d-металлов, а также магния и кадмия исследуют многие десятилетия благодаря их распространенности в природе [1–3] и возможностям применения в электрохимических [4, 5] и каталитических [6, 7] процессах. Учитывая сходство размеров и электронного строения сульфатного, фосфатного и силикатного анионов, высказывают предположения о возможности конструирования сульфатных

аналогов материалов на основе фосфатов и силикатов [5], что особенно актуально для природоподобных соединений – аналогов минералов, например, со структурными типами аллюодита [8, 9], апатита [10–12] и витлокита (β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) [13].

Важную роль в синтезе новых соединений играет эффект темплатирования неорганической части структуры органическими катионами, который достаточно хорошо изучен для силикатов (особенно цеолитов), но в области ионных сульфатов

и селенатов этот эффект проявляется слабее и его результаты менее предсказуемы. Так, нередко с разными по химической природе темплатами образуются структуры, основанные на наиболее часто встречающихся и, по-видимому, наиболее устойчивых неорганических ансамблях. Достаточно подробно это продемонстрировано на примере хорошо изученного семейства сложных сульфатов и селенатов уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) [14–16].

Соединения двухвалентных катионов переходных металлов и близкого к ним по размеру катиона магния изучены менее системно, но и в этом семействе среди кристаллогидратов можно выделить три наиболее характерных мотива: образование изолированных катионов  ${}^0_0[M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , островных комплексов  $\text{транс-}{}^0_0[M(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ChO}_4)_2]^{2-}$  ( $\text{Ch} = \text{S}$  или  $\text{Se}$ ) или “кренкитовых” цепочек  ${}^1_\infty[M(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ChO}_4)_2]^{2-}$ .

Их упаковка в конкретной кристаллической структуре определяется особенностями органического темплата: формой, размером, а также наличием и направлением водородных связей, поскольку в качестве катионов, как правило, выступают протонированные молекулы органических аминов и гораздо реже – четвертичные аммонийные катионы, не способные к образованию водородных связей.

Двойные сульфаты двухзарядных катионов переходных  $3d$ -металлов, а также магния и кадмия исследованы достаточно хорошо для различной стехиометрии составов  $A^+_nM^{2+}_m(\text{SO}_4)_{1/2n+m} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $A$  – катион щелочного металла или аммония,  $M$  – катион переходного металла или магния) [17–19]. Интерес привлекает возможность исследовать морфотропизм в достаточно протяженных сериях соединений при относительно плавном изменении радиуса катиона  $M^{2+}$  (при образовании связей с жесткими лигандами – сульфатными анионами или молекулами воды – влияние электронной структуры катиона относительно невелико, за исключением  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с ярко выраженным ян-теллеровским искажением), а также перспективная возможность использования некоторых представителей этого семейства в катализе [6, 7]. Возможность образования кристаллогидратов с разным количеством гидратной воды хорошо изучена для неорганических двойных сульфатов и селенатов типа  $A^+_2M^{2+}(\text{ChO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [20–22], а для аналогов с органическими катионами изучена значительно слабее [23–27]. Описаны случаи, когда с одним и тем же органическим основанием, но разными (хотя близкими по радиусу) неорганическими катионами образуются соединения неодинакового состава, однако систематически они не исследованы. Более половины сообщений ограничиваются описанием структуры и ряда свойств (термических, магнитных или каталитических) конкретных соединений или немногочисленных их семейств.

Наиболее подробно изучены двойные сульфаты таких (протонированных) органических оснований, как этилендиамин ( $\text{enH}_2^{2+}$ ) [24, 27–30], пиперазин ( $\text{ppzH}_2^{2+}$ ) [24, 30–32], 2-метилпиперазин ( $2\text{-mppzH}_2^{2+}$ ) [33] и диазабицикло[2,2,2]октан ( $\text{dabcoH}_2^{2+}$ ) [24–26, 34]. Структуры этих оснований и производных от них аммонийных катионов роднит наличие двух аммонийных атомов азота, соединенных одним, двумя или тремя этиленовыми мостиками. Различия между ними, кроме очевидных (форма, размер), состоят в максимальном количестве “активных” атомов водорода, способных образовывать водородные связи, и конформационной жесткости.

Для того чтобы проследить закономерности структурообразования, необходимо исследовать соединения со структурно родственными темплатами. Очевидно, что структуры двойных сульфатов (и селенатов) разных оснований различны. Настоящая работа продолжает систематическое исследование структурных особенностей оксосолей с органическими катионами [35–37]. Поскольку простые и сложные сульфаты никеля и кобальта представляют интерес в качестве селективных оптических фильтров [38], именно эти катионы были выбраны из числа переходных металлов, а в качестве органического катиона –  $\text{N,N}'$ -диметилэтилендиамин ( $\text{dmedaH}_2^{2+} = \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}^{2+}$ ) как конформационно нежесткий симметричный гомолог этилендиамина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез* проводили в процессе изотермического испарения растворов, полученных сливанием одномолярных рабочих растворов  $\text{dmeda}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MSO}_4$ , так чтобы мольное соотношение компонентов составляло  $1 : (1 + \delta) : 1$  ( $\delta = 0.10\text{--}0.15$ ). Маточные растворы имели розово-красную и яблочно-зеленую окраску, характерную для катионов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  соответственно. В отличие от описанных ранее наблюдений кристаллизация протекала в течение достаточно длительного времени с промежуточным образованием гелей. При недостаточной кислотности маточных растворов они быстро темнели за счет окисления органической составляющей. Для предотвращения этого использовали 10–15%-ный избыток серной кислоты по сравнению со стехиометрическим количеством. Из-за трудности отделения кристаллов от вязкой среды выход полученных кристаллов оценить не удалось. Полученные кристаллы двойных сульфатов  $\text{N,N}'$ -диметилэтилендиаммония – кобальта ( $\text{dmedaH}_2$ )[ $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ ]( $\text{SO}_4$ )<sub>2</sub> (**1**) и никеля ( $\text{dmedaH}_2$ )[ $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ ]( $\text{SO}_4$ )<sub>2</sub> (**2**) обладают окраской, характерной для катионов этих переходных металлов. В образцах были найдены и бесцветные кристаллы, которые принадлежали еще одному новому соединению – тригидрату сульфата  $\text{N,N}'$ -диметилэтилендиаммония ( $\text{dmedaH}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{SO}_4$ )<sub>2</sub>·3 $\text{H}_2\text{O}$  (**3**).

**Рентгеноструктурный анализ.** Монокристаллы новых соединений **1–3** были отобраны с использованием поляризационного микроскопа. Массивы дифракционных данных получены при комнатной температуре на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (Hybrid Pixel Array детектор). Для соединений **1** и **2** экспериментальные данные получены с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), кристаллы соединения **3** оказались

неустойчивы, и для сбора данных использовали более мягкое  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1.54084 \text{ \AA}$ ). По этой же причине сбор данных для соединения **3** был ограничен до  $\theta = 44.3^\circ$ . Уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование данных и введение поправок на фоновое излучение, фактор Лоренца и эффект поляризации проводили с использованием пакета программ CrysAlis [39]. Характеристика кристалла и эксперимента приведена в табл. 1.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры новых соединений **1–3**

Соединение	1	2	3
Химическая формула	$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$	$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$	$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$M_r$	449.3	413	420.4
Сингония, пр. гр., $Z$	Триклинная, $P\bar{1}$ , 1		Ромбическая, $P2_12_12_1$ , 4
$T$ , К	298		
$a, b, c$ , $\text{Å}$	6.3002(3), 7.1064(2), 9.7386(4)	6.5528(3), 7.4275(6), 8.7827(7)	17.7505(5), 10.9960(3), 10.7947(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	93.747(3), 101.027(4), 96.245(3)	113.917(8), 99.065(6), 102.600(5)	90
$V$ , $\text{Å}^3$	423.76(3)	366.56(6)	2106.96(10)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.7606	1.871	1.3255
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S (Hybrid Pixel Array детектор)		
Излучение; $\lambda$ , $\text{Å}$	$\text{MoK}_\alpha$ ; 0.71073		$\text{CuK}_\alpha$ ; 1.54184
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.329	1.67	2.793
$F(000)$	235	216	896
Учет поглощения	Multi-scan		
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.32, 1	0.239, 1	0.321, 1
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$ , град	2.14–33.1	2.64–32.96	4.73–44.3
Пределы $h, k, l$	$-9 \leq h \leq 9$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-14 \leq l \leq 4$	$-9 \leq h \leq 7$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-13 \leq l \leq 12$	$-16 \leq h \leq 15$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-9 \leq l \leq 9$
Общее число отражений/ усредненных; $R_{\text{int}}$ , % / независимых с $I > 3\sigma(I)$	15691/2557; 9.61/1971	5201/2179; 8.73/1736	12603/1092; 6.64/925
Метод уточнения	МНК по $F$		
$R_1/wR_2 [I > 3\sigma(I)]$ , %	3.25/3.31	3.59/4.04	2.67/2.84
$R_1/wR_2$ по всем отражениям, %	4.48/3.50	4.46/4.20	3.60/3.06
Весовая схема	$1/\sigma^2(F) + 0.0001F^2$		
Число уточняемых параметров	158	97	226
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.42/0.38	-0.44/0.39	-0.07/0.08
$S$	1.26	1.12	1.30
CCDC	2423965	2423966	2423967

**Таблица 2.** Межатомные расстояния в кристаллической структуре соединения **1**

Связь	Расстояние, Å
Co1–O6	2.036(5) × 2
–O5	2.063(3) × 2
–O7	2.082(3) × 2
Среднее	2.060(4)
S1–O4	1.472(3)
–O2	1.475(2)
–O1	1.478(3)
–O3	1.480(2)
Среднее	1.476(2)
N1–H10	0.878(29)
–H5	0.915(25)
–C2	1.473(3)
–C1	1.485(3)
C1–H6	0.929(20)
–H3	0.996(21)
–N1	1.485(3)
–C1	1.519(2)
C2–H8	0.822(30)
–H12	0.911(20)
–H7	1.007(29)
–N1	1.473(3)

**Таблица 3.** Межатомные расстояния в кристаллической структуре соединения **2**

Связь	Расстояние, Å
Ni1–O5	2.054(9) × 2
–O2	2.119(9) × 2
–O3	2.134(7) × 2
Среднее	2.102(8)
S1–O1	1.468(4)
–O6	1.474(1)
–O4	1.486(6)
–O3	1.488(4)
Среднее	1.479(4)
N1–H1 <sup>N1</sup>	0.870(6)
–H2 <sup>N1</sup>	0.870(3)
–C1	1.489(4)
–C2	1.494(5)
C1–H2 <sup>C1</sup>	0.960(4)
–H1 <sup>C1</sup>	0.960(7)
–N1	1.489(4)
–C1	1.518(4)
C2–H1 <sup>C2</sup>	0.960(3)
–H2 <sup>C2</sup>	0.960(7)
–H3 <sup>C2</sup>	0.960(4)
–N1	1.494(5)

Модели кристаллических структур получены методом charge flipping с помощью программы SUPERFLIP [40], дальнейшее уточнение выполнено с использованием программ Jana2006 [41] и Jana2020 [42] в анизотропном приближении атомных смещений. Атомы водорода в соединениях **1** и **2** были локализованы из разностных карт Фурье электронной плотности, достоверно локализовать позиции атомов водорода в структуре соединения **3** не представилось возможным. Избранные межатомные расстояния перечислены в табл. 2–4. Геометрические характеристики водородных связей приведены в табл. 5.

*Анализ структурной сложности.* Сложность кристаллических структур  $H_{\text{SBU}_{\text{net}}}$  для соединений **1** и **2** рассчитывали по методике, описанной в [43], как взвешенную сумму шенноновской сложности структуры по С.В. Кривовичеву [44], обозначаемой здесь  $H_{\text{comb}}$ , шенноновской сложности центроидов Н-связей  $\text{H}\cdots\text{A}$ , обозначаемой  $H_{\text{edge}}$ , и эмерджентного параметра [45], обусловленного сложением двух подструктур (атомов и центроидов связей) и обозначаемого  $H_{\text{mix}}$ :

$$H_{\text{SBU}_{\text{net}}} = \frac{v}{v+e} H_{\text{comb}} + \frac{e}{v+e} H_{\text{edge}} + H_{\text{mix}}(v, e), \quad (1)$$

$$H_{\text{mix}}(v, e) = -\frac{v}{v+e} \log_2 \frac{v}{v+e} - \frac{e}{v+e} \log_2 \frac{e}{v+e}, \quad (2)$$

где  $v$  и  $e$  – общее число атомов и центроидов Н-связей в приведенной элементарной ячейке.

Параллельно рассчитывали имплицитную иерархическую глубину структур (ИHD) [46] относительно вторичных структурных единиц (SBU), в роли которых выступали органический катион, гидратированный катион металла и сульфат-анион:

$$\text{ИHD} = |U_{\text{SG}}| + Z'' - 1 - f(\text{WP}_1, \text{WP}_2, \dots, \text{WP}_{Z''}), \quad (3)$$

где  $|U_{\text{SG}}|$  – минимальное число операций в порождающем подмножестве пространственной группы (SG) [47],  $Z''$  – число правильных систем точек, занятых SBU,  $f(\text{WP}_1, \text{WP}_2, \dots, \text{WP}_{Z''})$  – параметр групп симметрии занятых позиций Уайкова. Если заняты только общие позиции Уайкова, то  $f = 0$ .

Необходимые для расчетов преобразования моделей структур выполняли в пакете программ ToposPro [48].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Кристаллические структуры.* Структура **1** образована изолированными катионами  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,

**Таблица 4.** Межатомные расстояния в кристаллической структуре соединения **3**

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
S1–O6	1.393(5)	C2–H1 <sup>C2</sup>	0.960(5)
–O11	1.448(6)	–H2 <sup>C2</sup>	0.960(5)
–O10	1.448(7)	–N2	1.423(6)
–O8	1.450(6)	–C5	1.529(7)
Среднее	1.435(6)	C3–H3 <sup>C3</sup>	0.960(5)
S2–O5	1.406(5)	–H1 <sup>C3</sup>	0.960(6)
–O4	1.464(4)	–H2 <sup>C3</sup>	0.960(7)
–O3	1.484(5)	–N2	1.505(6)
–O1	1.492(2)	C4–H1 <sup>C4</sup>	0.960(6)
Среднее	1.462(4)	–H2 <sup>C4</sup>	0.960(6)
N1–H2 <sup>N1</sup>	0.870(4)	–H3 <sup>C4</sup>	0.960(6)
–H1 <sup>N1</sup>	0.870(4)	–N1	1.503(6)
–C7	1.425(6)	C5–H1 <sup>C5</sup>	0.960(5)
–C4	1.503(6)	–H2 <sup>C5</sup>	0.960(5)
N2–H1 <sup>N2</sup>	0.870(4)	–N4	1.481(6)
–H2 <sup>N2</sup>	0.870(4)	–C2	1.529(7)
–C2	1.423(6)	C6–H3 <sup>C6</sup>	0.960(6)
–C3	1.505(6)	–H2 <sup>C6</sup>	0.960(6)
N3–H1 <sup>N3</sup>	0.870(4)	–H1 <sup>C6</sup>	0.961(5)
–H2 <sup>N3</sup>	0.870(4)	–N4	1.465(7)
–C8	1.424(7)	C7–H1 <sup>C7</sup>	0.960(5)
–C1	1.474(6)	–H2 <sup>C7</sup>	0.960(5)
N4–H2 <sup>N4</sup>	0.870(4)	–N1	1.425(6)
–H1 <sup>N4</sup>	0.870(4)	–C1	1.475(7)
–C6	1.465(7)	C8–H1 <sup>C8</sup>	0.960(5)
–C5	1.481(6)	–H3 <sup>C8</sup>	0.960(7)
C1–H1 <sup>C1</sup>	0.960(7)	–H2 <sup>C8</sup>	0.960(7)
–H2 <sup>C1</sup>	0.960(6)	–N3	1.424(7)
–N3	1.474(6)		
–C7	1.475(7)		

(dmedaH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> и анионами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (рис. 1а). Координационное окружение катионов Co<sup>2+</sup> представляет собой практически правильный октаэдр ( $d(\text{Co}-\text{O}) = 2.04-2.08 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(\text{O}-\text{Co}-\text{O}) = 87.6^\circ-92.4^\circ$ ). Эти геометрические характеристики соответствуют описанному в литературе данным для октаэдрического акваиона кобальта(II) [27, 49, 50]. Октаэдры [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> образуют друг с другом и сульфатными тетраэдрами прочные водородные связи (рис. 1б) и формируют отрицательно заряженные псевдослоя {[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup>, параллельные (001). Сульфатные тетраэдры в структуре **1** практически не искажены ( $d(\text{S}-\text{O}) = 1.47-1.48 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(\text{O}-\text{S}-\text{O}) = 108.7^\circ-110.3^\circ$ ). Кроме их деформационной жесткости имеет значение то, что атомы кислорода

**Таблица 5.** Геометрические характеристики водородных связей в соединениях **1–3**

$D-H\cdots A$	$\angle DHA$ , град	$D\cdots A$ , Å	$H\cdots A$ , Å
Соединение <b>1</b>			
N1–H10 <sup>...</sup> O3	155.4(3)	2.797(6)	1.974(3)
N1–H5 <sup>...</sup> O4	160.76(2)	2.722(5)	1.842(3)
Соединение <b>2</b>			
N1–H2 <sup>N1</sup> ...O1	153.19(183)	2.937(1)	2.103(9)
N1–H1 <sup>N1</sup> ...O3	162.20(227)	2.88(2)	2.016(1)
Соединение <b>3</b>			
N1–H2 <sup>N1</sup> ...O1	177.24(3)	2.758(5)	1.889(3)
N1–H1 <sup>N1</sup> ...O10	159.33(3)	2.893(8)	2.063(7)
N2–H1 <sup>N2</sup> ...O5	161.18(3)	2.779(6)	1.941(4)
N2–H2 <sup>N2</sup> ...O6	166.53(3)	2.814(6)	1.960(4)
N3–H1 <sup>N3</sup> ...O1	173.85(3)	2.851(5)	1.984(3)
N3–H1 <sup>N3</sup> ...O8	154.30(3)	2.899(7)	2.091(6)
N4–H2 <sup>N4</sup> ...O3	162.07(3)	2.756(6)	1.915(4)
N4–H1 <sup>N4</sup> ...O6	164.10(3)	2.853(6)	2.006(4)

приблизительно равноценно участвуют в образовании водородных связей и окружение сульфатного аниона близко к однородному (рис. 1в).

Центросимметричные органические катионы dmedaH<sub>2</sub><sup>2+</sup> расположены в центрах инверсии в пространстве между псевдослоями и смещены относительно октаэдров [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> на ½ вдоль осей *b* и *c*. Каждый органический катион образует четыре прочные водородные связи (участвуют все аммонийные атомы водорода) и находится в полной *s-транс*-конфигурации (рис. 1г). Характерные расстояния и углы в молекуле катиона dmedaH<sub>2</sub><sup>2+</sup> соответствуют тем, что наблюдаются в других соединениях, содержащих аналогичный амин [51, 52]. Характер расположения и образования водородных связей между сульфат-анионом и гексааквакатионом кобальта такой же, как и во многих ранее описанных органо-неорганических сульфатах с различными диаммонийными катионами в своем составе. Примечательно, что мотив связывания октаэдров [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> и тетраэдров SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в “псевдослое”, а также связи между “псевдослоями” посредством органического темплата в структуре **1** близок к мотиву в структуре минералов группы пикромерита [49].

Кристаллическая структура соединения **2** (рис. 2а) также характеризуется триклинной симметрией с пр. гр. *P1*, однако содержит другое количество молекул воды, как следствие, соединение **2** не изоструктурно соединению **1**. Катион никеля в структуре соединения **2** образует комплексный анион *транс*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> – “тример”, в

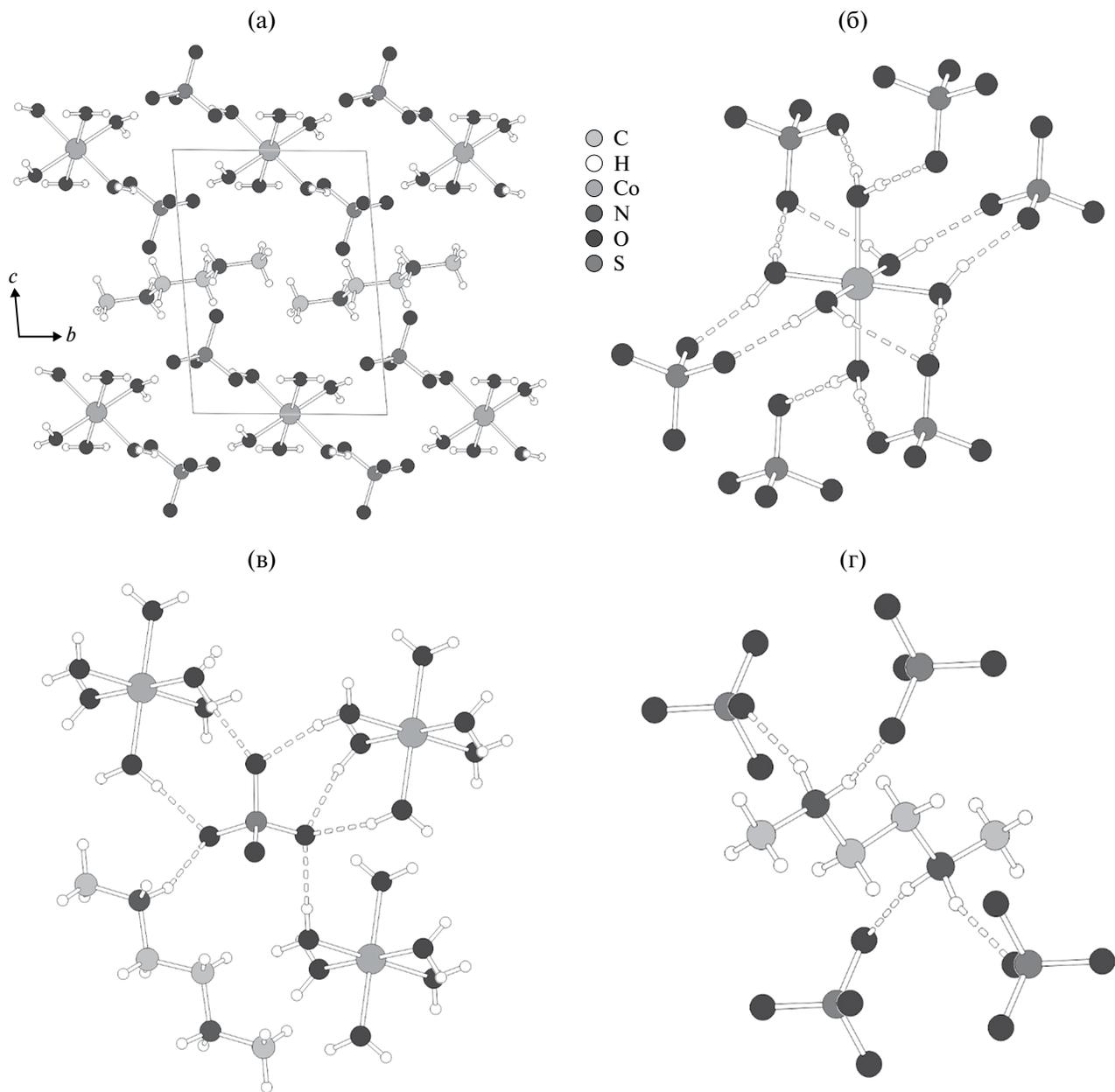
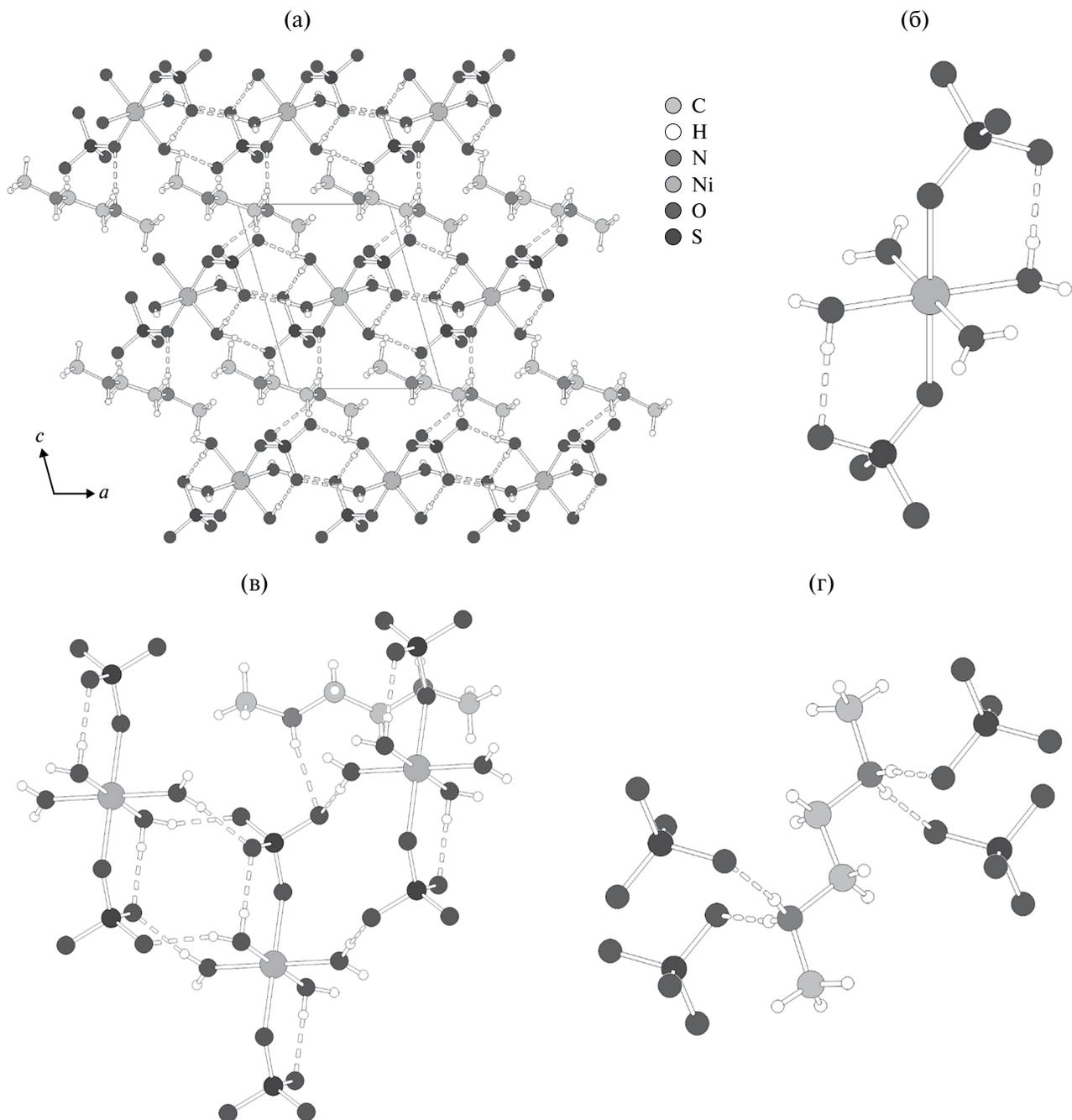


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры  $(dmedaH_2)[Co(H_2O)_6](SO_4)_2$  (1) (а), особенности локального окружения катиона  $Co^{2+}$  (б),  $SO_4$ -тетраэдра (в) и органического катиона  $dmedaH_2^{2+}$  (г).

котором молекулы воды и атомы кислорода сульфатных групп образуют “внутренние” водородные связи (рис. 2б). Такие анионы очень характерны для двойных сульфатов двухвалентных катионов переходных металлов и органических аммонийных, а также ряда неорганических катионов. В структуре анионного комплекса атомы кислорода сульфатных групп находятся в *транс*-положениях, а экваториальная плоскость октаэдра образована молекулами воды. Такой тип сочленения присутствует, в частности, в минералах группы бледита и их синтетических аналогах с общей формулой  $Na_2[M(H_2O)_4(SO_4)_2]$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ ) [53].

Соседние “тримеры” связываются между собой водородными связями с образованием цепочек, вытянутых вдоль направления  $b$ .

Окружение атома никеля представляет собой октаэдр ( $d(Ni-O) = 2.05-2.13 \text{ \AA}$ ;  $\varphi(O-Ni-O) = 86.9^\circ-93.1^\circ$ ), но он заметно искажен, что связано с разной природой атомов кислорода лигандов и их *транс*-расположением. Отметим, что в структуре  $Na_2[Ni(H_2O)_4(SO_4)_2]$  окружение никеля более правильное ( $d(Ni-O) = 2.04-2.08 \text{ \AA}$  [53]). Одна из причин такого различия, возможно, связана с более сильным поляризующим воздействием на этот анион водородных связей катиона  $dmedaH_2^{2+}$



**Рис. 2.** Общий вид кристаллической структуры  $(dmedaH_2)[Ni(H_2O)_4(SO_4)_2]$  (**2**) (а), особенности локального окружения катиона  $Ni^{2+}$  (б),  $SO_4$ -тетраэдра (в) и органического катиона  $dmedaH_2^{2+}$  (г).

по сравнению с катионами  $Na^+$ . Сульфатный тетраэдр в структуре соединения **2**, как и в случае **1**, практически не искажен ( $d(S-O) = 1.47-1.49 \text{ \AA}$ ),  $\varphi(O-S-O) = 108.3^\circ-110.6^\circ$  (рис. 2в).

Псевдослои  $\{[Ni(H_2O)_4(SO_4)_2]^{2-}\}$  чередуются со слоями, сформированными изолированными органическими катионами  $dmedaH_2^{2+}$ , которые также находятся в “полностью развернутой” *s-trans*-конфигурации (рис. 2г), образуют четыре водородные связи и связывают псевдослои в каркас.

Характер расположения и образования водородных связей между катионом и анионным комплексом типичен для многих ранее описанных органо-неорганических сульфатов с различными диаммонийными катионами в своем составе.

Сравнительный анализ структур полученных соединений показывает, что расстояния между соседними 2D-“псевдослоями”, рассчитанные как минимальные расстояния металл–металл в соседних “псевдослоях”  $\{[Co(H_2O)_6(SO_4)_2]^{2-}\}$  в **1** и

{*транс*-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>} в **2**, равны соответственно 9.739(0) и 8.783(1) Å, что фактически соответствует параметрам *c* элементарных ячеек.

Примечательно, что аналогичная методика синтеза в случае использования этилендиаммина (en) приводит к образованию соединений состава (enH<sub>2</sub>)[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] [27] и (enH<sub>2</sub>)[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [54], т.е. наблюдается обратная ситуация, когда катион никеля образует гексааквакомплекс, в то время как катион кобальта — тетрааквадисульфатный. Кристаллическая структура (enH<sub>2</sub>)[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] имеет много общего со структурой **2**. Существенное отличие в том, что в случае (enH<sub>2</sub>)[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] катион enH<sub>2</sub><sup>2+</sup> образует водородные связи как с тетраэдрами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, так и с октаэдрами [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, в то время как катион dmedaH<sub>2</sub><sup>2+</sup> в структуре **2** образует водородные связи только с сульфатными анионами. Это можно объяснить, учитывая, что число водородных связей, которые может образовать катион dmedaH<sub>2</sub><sup>2+</sup>, меньше, и они преимущественно образуются с лучшим акцептором, которым является анион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Сходным образом можно провести аналогии между кристаллическими структурами (enH<sub>2</sub>)[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [54] и соединения **1**, за исключением различий в образовании водородных связей.

Двойные сульфаты M<sup>2+</sup>-катионов и этилендиаммония образуют два структурных семейства: с общими формулами (enH<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (M = Ni, Zn) [54, 55] и (enH<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (M = Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Cd) [27, 56–60]. В случае использования в синтезе в качестве диамина пиперазина (ppzH<sub>2</sub><sup>2+</sup>) в реакции образуются изоструктурные соединения (ppzH<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Mn–Zn) [31, 61], построенные из изолированных сульфатных тетраэдров и гексааквакатионов [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Изоструктурны между собой

и двойные сульфаты с M<sup>2+</sup> = Co, Ni и катионом 1,4-бутандиаммония [62]. Таким образом, даже структурно родственные органические основания могут образовывать с катионами переходных 3d-металлов (а также кадмия и магния) как изоструктурные, так и несхожие по структуре двойные сульфаты (и селенаты).

Кристаллическая структура соединения **3** образована изолированными катионами dmedaH<sub>2</sub><sup>2+</sup>, тетраэдрами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а также молекулами воды (рис. 3а). Структуру **3** также можно рассматривать как псевдослоистую: катионный слой образован только органической составляющей, в анионный входят и молекулы воды. Слои связаны между собой в трехмерный каркас водородными связями. В кристаллической структуре соединения **3** присутствуют два кристаллографически неэквивалентных сульфатных тетраэдра, более искаженных по сравнению с **1** и **2**. Так, в каждом тетраэдре одна из связей S–O несколько короче остальных (1.393(3) и 1.406(5) Å соответственно), остальные значения близки к средним и варьируются от 1.448(6) до 1.492(2) Å. Радиальные искажения также существенно сильнее: диапазон углов φ(O–S–O) 103.02(4)°–116.54(4)°, однако среднее значение (109.49(4)°) близко к идеальному углу в тетраэдре, что характерно и для структур **1** и **2**. Катион (dmedaH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> в структуре **3**, как и в случае **1** и **2**, находится в “полностью развернутой” конформации и образует четыре водородные связи с сульфатными тетраэдрами (рис. 3б).

Молекулы воды располагаются между сульфатными тетраэдрами в анионном слое. Расстояния от атомов кислорода до вершин сульфатных тетраэдров составляют ~2.8 Å, что сопоставимо с расстояниями N…O до аммонийных атомов азота органического катиона. По всей видимости,

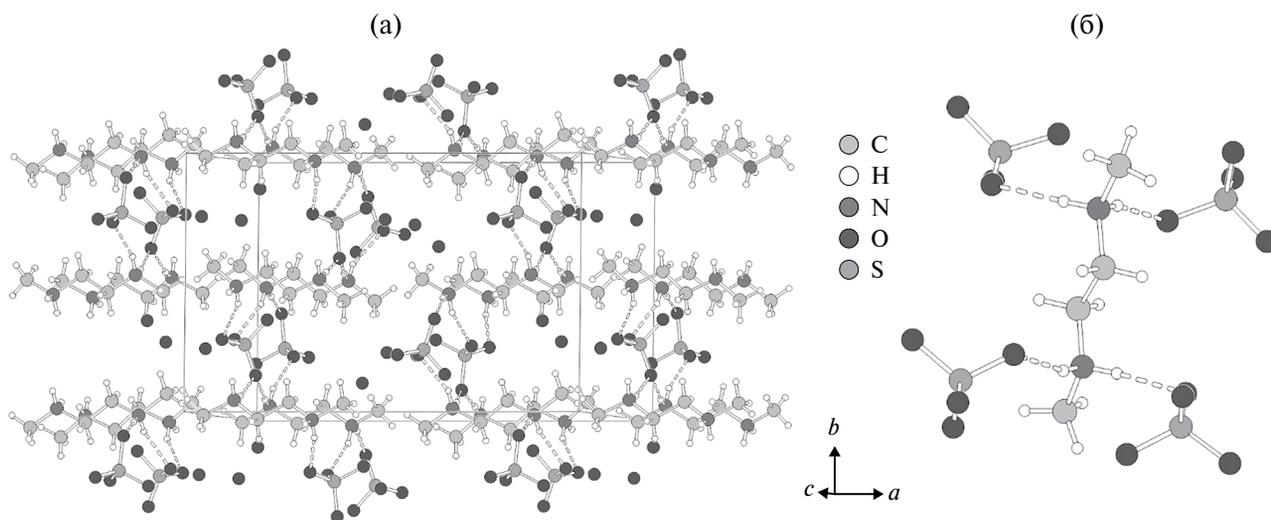
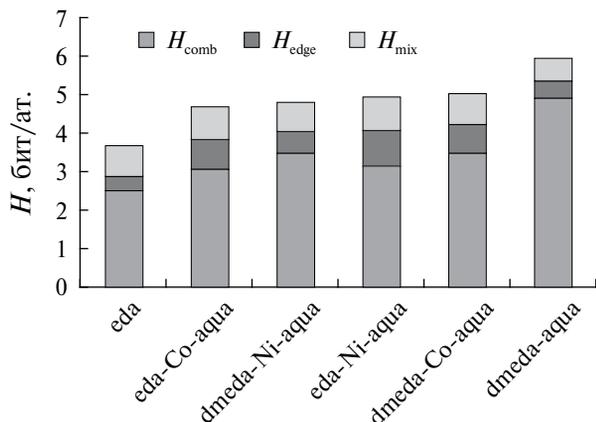


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры (dmedaH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (**3**) (а), особенности локального окружения органического катиона dmedaH<sub>2</sub><sup>2+</sup> (б).



**Рис. 4.** Взвешенные вклады  $H_{comb}$ ,  $H_{edge}$  и  $H_{mix}$  в  $H_{SBU_{net}}$  для кристаллических структур сульфатов этилендиамония (eda) и N,N-диэтилендиамония (dmeda) с катионами Co(II), Ni(II) или без них (включая гидраты).

атомы водорода молекул воды также образуют водородные связи с сульфат-анионами, однако локализовать их напрямую из рентгеноструктурных данных не удалось. Примечательно, что в анионном слое имеются полости, объем которых достаточен, чтобы вместить молекулы воды. Ожидаемый состав кристаллогидрата при заполнении всех пустот соответствует формуле  $(dmedaH_2)(SO_4) \cdot 2H_2O$ . Возможно, именно с наличием таких полостей в структуре связана низкая устойчивость соединения 3.

**Топологические особенности.** Структурная сложность  $H_{SBU_{net}}$  сравниваемых соединений возрастает от  $(enH_2)SO_4$  до  $(dmedaH_2)SO_4 \cdot 1.5H_2O$  (рис. 4), взвешенный индекс  $H_{comb}$  увеличивается в этом ряду немонотонно: у металлокомплексов с более сложным катионом  $dmedaH_2^{2+}$  он больше, чем у таковых с  $enH_2^{2+}$ , однако эта разница в некоторой мере компенсируется взвешенным индексом  $H_{edge}$ . Таким образом, металлокомплексы с этилендиаммонием демонстрируют относительно большую структурную сложность H-связей при меньшей сложности структурных единиц по сравнению с N,N-диметилэтилендиаммонием.

По величине IND (табл. 6) структура  $(enH_2)SO_4$  наиболее простая, а  $(dmedaH_2)SO_4 \cdot 1.5H_2O$  – наиболее сложная в указанном ряду соединений. У первой из этих структур SBU занимают всего две правильные системы точек, причем обе относятся к позиции Уайкова 4a на одной из поворотных осей второго порядка. Если ближайшую пару ионов на одной поворотной оси рассматривать как структурную единицу более высокого уровня, то взаимное расположение таких структурных единиц отвечает сети алмазного типа dia [63] с единственным классом эквивалентных ребер и относится к структурному классу бензонитрила,  $P4_32_12$  (или  $P4_12_12$ ),  $Z = 4(2)$  [64]. В структуре  $(dmedaH_2)SO_4 \cdot 1.5H_2O$

**Таблица 6.** Параметры сложности кристаллических структур сульфатов этилендиамония (eda) и N,N-диэтилендиамония (dmeda) с катионами Co(II), Ni(II) или без них (включая гидраты)

Амин	Состав сульфата	SG	$ U_{SG} $ [47]	WP <sub>SBU</sub>	IND
eda	eda	$P4_32_12$	2	$a^2$	2
	eda-Co-aqua	$P\bar{1}$	4	$ieb$	4
	eda-Ni-aqua	$P2_1/c^*$	3	$eda$	3
dmeda	dmeda-aqua	$P2_12_12_1$	2	$a^7$	8
	dmeda-Co-aqua	$P\bar{1}$	4	$icb$	4
	dmeda-Ni-aqua	$P\bar{1}$	4	$ifc$	4

Примечание. SG – пространственная группа, IND – имплицитная иерархическая глубина, WP<sub>SBU</sub> – позиции Уайкова вторичных структурных единиц (SBU), соединенных H-связями.

\*Приведение к стандартной установке.

из-за сложной стехиометрии семь занятых правильных систем точек в группе  $P2_12_12_1$ , в которой частных позиций нет, вследствие этого структура имеет необычно высокое значение IND = 8.

Во всех структурах металлокомплексов органический катион и тетра- либо гексааквакатион металла занимают центры инверсии, сульфат-анион занимает общую позицию. Благодаря такому расположению  $f = 2$ , хотя  $Z'' = 3$ , поэтому в этих структурах IND =  $|U_{SG}|$ , т.е. иерархическая сложность структуры совпадает со сложностью пространственной группы.

Сетки H-связей в металлокомплексах не относятся ни к одному из простых топологических типов, перечисленных в RCSR [63], за исключением сети H-связей в структуре  $(dmedaH_2)[Ni(H_2O)_4](SO_4)_2$  типа pts (сульфид платины, куперит). В этой структуре расположение  $dmedaH_2^{2+}$  и  $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$  отвечает позициям квадратно-координированного катиона  $Pt^{2+}$ , а расположение  $SO_4^{2-}$  – позициям анионов  $S^{2-}$  с тетраэдрической координацией. Это можно считать достаточно яркой иллюстрацией влияния формы органического катиона и предпочтительных направлений водородных связей на мотив кристаллической структуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие N,N'-диметилэтилендиамина (dmeda), сульфатов кобальта (никеля) и серной кислоты в водном растворе приводит к образованию двойных сульфатов состава  $(dmedaH_2)M(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ , где  $n = 6$  для  $M = Co$  и  $n = 4$  для  $M = Ni$ . Несмотря на близость ионных радиусов и электронной конфигурации  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , эти соединения не изоструктурны и катионы переходного металла находятся в различном окружении. Тем не менее оба

типа окружения очень характерны для катионов переходных металлов в двойных сульфатах и селенатах. Взаимодействие между органической и неорганической составляющими структуры происходит только за счет образования водородных связей. Можно предположить, что поскольку энергия водородных связей, образуемых органическим катионом, в среднем все же меньше, чем энергия донорно-акцепторных связей, образуемых катионом металла, влияние природы органического катиона на строение неорганической части структуры оказывается сравнительно слабым. Этим, возможно, объясняется высокая частота повторения в структурах двойных сульфатов и селенатов весьма ограниченного набора предпочтительных “строительных блоков” неорганической составляющей.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122011300125-2. Модулярный анализ выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C.* // *Rev. Mineral. Geochem.* 2000. V. 40. P. 1. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.1>
2. *Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю.* // *ВИНИТИ Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия.* 1989. Т. 23. С. 1.
3. *Bosi F., Belardi G., Ballirano P.* // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. P. 74. <https://doi.org/10.2138/am.2009.2898>
4. *Rousse G., Tarascon J.M.* // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 394. <https://doi.org/10.1021/cm4022358>
5. *Masquelier C., Croguennec L.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 6552. <https://doi.org/10.1021/cr3001862>
6. *Naïli H., Hajlaoui F., Mhiri T. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 399. <https://doi.org/10.1039/C2DT31300F>
7. *Nkhili N.L., Rekik W., Mhiri T. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 412. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.12.007>
8. *Aksenov S.M., Yamnova N.A., Kabanova N.A. et al.* // *Crystals.* 2021. V. 11. P. 237. <https://doi.org/10.3390/cryst11030237>
9. *Hatert F.* // *Eur. J. Mineral.* 2019. V. 31. P. 807. <https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2874>
10. *Liu H.-K., Liao L.-B., Zhang Y.-Y. et al.* // *Rare Met.* 2021. V. 40. P. 3694. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01690-0>
11. *McConnell D.* // *Am. Mineral.* 1937. V. 22. P. 977.
12. *Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2010. V. 22. P. 163. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
13. *Deyneko D.V., Titkov V.V., Fedyunin F.D. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 24012. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.077>
14. *Norquist A.J., Doran M.B., Thomas P.M., O'Hare D.* // *Dalton Trans.* 2003. P. 1168. <https://doi.org/10.1039/b209208e>
15. *Durova E.V., Kuprev I.V., Gurzhiy V.V.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 13020. <https://doi.org/10.3390/ijms241613020>
16. *Smith P.A., Aksenov S.M., Jablonski S., Burns P.C.* // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 266. P. 286. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.07.028>
17. *Speer D., Salje E.* // *Phys. Chem. Miner.* 1986. V. 13. P. 17. <https://doi.org/10.1007/BF00307309>
18. *McMurdie H.F., Morris M.C., DeGroot J., Swanson H.E.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand. A.* 1971. V. 75. P. 435. <https://doi.org/10.6028/jres.075A.034>
19. *Majzlan J., Marinova D., Dachs E.* // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 374. <https://doi.org/10.1039/D0RA09501J>
20. *Morales A.C., Cooper N.D., Reisner B.A., DeVore T.C.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 132. P. 1523. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7107-0>
21. *Ray G.* // *Acta Cryst.* 1967. V. 22. P. 771. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67001549>
22. *Smith J., Weinberger P., Werner A.* // *J. En. Storage.* 2024. V. 78. P. 110003. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110003>
23. *Rajagopal R., Ajsaonkar V.R.* // *Monatsh. Chem.* 2002. V. 133. P. 1387. <https://doi.org/10.1007/s007060200112>
24. *Rekik W., Naïli H., Bataille T.* // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. P. 142. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.989223>
25. *Yahyaoui S., Rekik W., Naïli H. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 3560. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.019>
26. *Rekik W., Naïli H., Mhiri T., Bataille T. J.* // *Chem. Cryst.* 2007. V. 37. P. 147. <https://doi.org/10.1007/s10870-006-9170-9>
27. *Rekik W., Naïli H., Mhiri T., Bataille T.* // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 2709. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.10.024>
28. *Held P.* // *Acta Cryst. E.* 2014. V. 70. P. 235. <https://doi.org/10.1107/S1600536814020704>
29. *Lu J., Schlueter J.A., Geiser U.* // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 1559. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.006>

30. *Bataille T., Louër D.* // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 3487.  
<https://doi.org/10.1039/B207212M>
31. *Rekik W., Naili H., Bataille T. et al.* // *Inorg. Chim. Acta* 2006. V. 359. P. 3954.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.05.030>
32. *Bataille T.* // *Acta Cryst. C.* 2003. V. 59. P. m459.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270103021243>
33. *Hajlaoui F., Naili H., Yahyaoui S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2012. V. 700. P. 110.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.11.023>
34. *Rekik W., Loulou Nkhili N., Naili H., Dahaoui S.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. P. 2603.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201400240>
35. *Charkin D.O., Banaru A.M., Ivanov S.A. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2023. V. 649. № 24. P. e202300184.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.202300184>
36. *Charkin D.O., Banaru A.M., Dmitriev D.N. et al.* // *Struct. Chem.* 2024. V. 35. P. 39.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-023-02254-5>
37. *Charkin D.O., Kireev V.E., Dmitriev D.N. et al.* // *Struct. Chem.* 2024.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-024-02375-5>
38. *Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. P. 585.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4530>
39. Oxford Diffraction CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd Abingdon Oxfordshire UK, 2009
40. *Palatinus L., Chapuis G.* // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 786.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889807029238>
41. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // *Z. Krist.* 2014. V. 229. № 5. P. 345.  
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
42. *Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. J.* // *Z. Krist.* 2023. V. 238. № 7–8. P. 271.  
<https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005>
43. *Banaru D., Hornfeck W., Aksenov S., Banaru A.* // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. P. 2144.  
<https://doi.org/10.1039/D2CE01542K>
44. *Krivovichev S.V.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 654.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
45. *Sabirov D.S., Zimina A.D., Tukhbatullina A.A.* // *J. Math. Chem.* 2024. V. 62. P. 819.  
<https://doi.org/10.1007/s10910-023-01566-5>
46. *Banaru D.A., Aksenov S.M., Banaru A.M., Oganov A.R.* // *Z. Krist.* 2024. V. 239. № 5–6. P. 207.  
<https://doi.org/10.1515/zkri-2024-0062>
47. *Lord E.A., Banaru A.M.* // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2012. V. 67. P. 50.  
<https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
48. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 3576.  
<https://doi.org/10.1021/cg500498k>
49. *Montgomery H., Morosin B., Natt J.J. et al.* // *Acta Cryst.* 1967. V. 22. P. 775.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67001550>
50. *Elerman Y.* // *Acta Cryst. C.* 1988. V. 44. P. 599.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270187012447>
51. *Gaye P.A., Sarr A.D., Gaye M. et al.* // *Acta Cryst. E.* 2011. V. 67. P. m1046.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536811025682>
52. *Bujak M., Frank W.* // *Z. Krist.* 2014. V. 229. P. 147.  
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0083>
53. *Stoilova D., Wildner M.* // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 706. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.070>
54. *Healy P., Patrick J., White A.* // *Aust. J. Chem.* 1984. V. 37. P. 1105.  
<https://doi.org/10.1071/CH9841105>
55. *Rujiwatra A., Limtrakul J.* // *Acta Cryst. E.* 2005. V. 61. P. m1403.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536805019604>
56. *Ben Ghazlen M.H., Daoud A., Paulus H., Pabst I.* // *Z. Krist.* 1994. V. 209. P. 383.  
<https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.4.383>
57. *Chaabouni S., Kamoun S., Daoud A., Jouini T.* // *Acta Cryst. C.* 1996. V. 52. P. 505.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270195011048>
58. *Held P.* // *Acta Cryst. E.* 2003. V. 59. P. m197.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536803004628>
59. *Rekik W., Naili H., Mhiri T., Bataille T.* // *Acta Cryst. E.* 2009. V. 65. P. m1404.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536809041981>
60. *Rekik W., Naili H., Mhiri T., Bataille T.* // *Acta Cryst. E.* 2011. V. 67. P. m1176.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536811030005>
61. *Kim C.-H., Park C.-J., Lee S.-G.* // *Anal. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. 309.
62. *Rekik W., Naili H., Mhiri T., Bataille T.* // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 614.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.11.002>
63. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M.* // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. P. 1782.  
<https://doi.org/10.1021/ar800124u>
64. *Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 260.  
<https://doi.org/10.1134/S002247662202007X>

# NEW COBALT AND NICKEL SULFATES TEMPLATED WITH N,N'-DIMETHYLETHYLENEDIAMMONIUM CATION: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURES AND TOPOLOGICAL FEATURES

D. O. Charkin<sup>a,b</sup>, V. E. Kireev<sup>b</sup>, N. V. Somov<sup>c</sup>, D. N. Dmitriev<sup>a,b</sup>,  
A. M. Banaru<sup>a,b</sup>, S. M. Aksenov<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>FRC Kola Science Centre RAS, 14 Fersman str., Apatity 184209, Russia

<sup>b</sup>Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

<sup>c</sup>N. I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

\*E-mail: aks.crys@gmail.com

**Abstract.** Crystals of new double sulfates (dmedaH<sub>2</sub>)[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**1**) and (dmedaH<sub>2</sub>)[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**2**), as well as (dmedaH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (**3**), where dmeda is N,N'-dimethylethylenediamine, were obtained by isothermal evaporation. The compounds crystallize in the triclinic symmetry, space group  $P\bar{1}$ , while compound **3** is characterized by the orthorhombic symmetry with the space group  $P2_12_12_1$ . The crystal structure of **1** contains isolated octahedral cations [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tetrahedra, while the crystal structure of **2** contains complex anions trans-[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Structures of **1** and **2** are compared with the structures of double cobalt and nickel sulfates with ethylenediammonium, where the opposite case is observed. The formation of both aqua- and aquasulfate complexes is quite typical for cations of transition metals of the 3d series. While for double sulfates of transition metals with inorganic cations the hydration number depends to a greater extent on the synthesis temperature and the ionic radius of the monovalent metal, for double sulfates with organic cations the picture is more complex. The crystal structure of compound **3** can also be considered as pseudolayered, with the cationic layer formed only by the organic component, while the anionic layer also includes water molecules. The anionic layer contains cavities, the volume of which allows us to assume that under certain conditions they can be occupied by water molecules, which would correspond to the composition (dmedaH<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O. Topological analysis of the obtained compounds showed that metal complexes with ethylenediammonium demonstrate a relatively high structural complexity of H-bonds with a lower complexity of structural units compared to N,N'-dimethylethylenediammonium.