

УДК 541.49:546.733:548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\alpha$ -ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТОВ Co(III)  
С ИМИДАЗОЛОМ****А.А. Витиу<sup>1</sup>, Э.Б. Коропчану<sup>2</sup>, П.Н. Боурош<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Молдова

E-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

<sup>2</sup>Институт химии АНМ, Кишинев, Молдова

Статья поступила 5 мая 2016 г.

Получены два новых диметилглиоксиматных комплекса  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Im})\text{Cl}]$  (**I**) и  $(\text{ImH})[\text{Co}(\text{DmgH}_2)_2\text{Cl}_2]$  (**II**), где  $\text{DmgH}^-$  — остаток диметилглиоксима,  $\text{Im}$  — молекула имидазола. Состав и структура кристаллов определены на основе элементного анализа, ИК спектров и РСА. Комплекс **I** — молекулярный, содержащий молекулу  $\text{Im}$  как координированный лиганд, **II** — ионного типа, в котором  $(\text{ImH})^+$  вовлечен как внешнесферный органический катион. Способ упаковки компонентов в кристаллах в основном зависит от позиции имидазола в соединениях.

DOI: 10.15372/JSC20170313

**Ключевые слова:** синтез, реакция замещения, структурный блок, диоксиматы Co(III), рентгеноструктурный анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Ввиду важности проблемы создания гибких металлоорганических супрамолекулярных каркасов и пористых архитектур в кристаллах, которые могли бы быть использованы для эффективного адсорбирования молекул растворителя, разработка методик получения моно- и биядерных диоксиматов Co(III), а также координационных полимерных материалов на их основе путем замещения аксиальных лигандов из уже существующих комплексов, используя последние в качестве "строительного блока" со стабильным экваториальным фрагментом  $\text{Co}(\text{DmgH})_2$ , где  $\text{DmgH}^-$  — монодепротонированный остаток диметилглиоксима, остается целью наших исследований. Анализ результатов Кембриджского банка структурных данных (КБСД) [1] указал на большое количество хитов относительно моноядерных диоксиматов переходных металлов и на небольшое их количество относительно биядерных [2—11] и полимерных соединений [12—14] для этого класса. При этом реакцией замещения координированных молекул воды из структурного блока  $[\text{Co}(\text{X})(\text{DioxH})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{X}$  — неорганический анион  $\text{Cl}^-$  или  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{DioxH}^-$  — остаток диоксима) органическими полидентатными лигандами нами получены как моноядерные соединения [6, 15, 16], так и биядерные [6, 16], в последних как заместитель использованы лиганды класса бипиридин. С целью получения новых биядерных мономерных или полимерных соединений использовали также реакцию замещения, а в качестве исходных соединений  $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{DmgH})_2(\text{H}_2\text{O})]$  или  $\text{H}[\text{Co}(\text{DmgH})_2\text{Cl}_2]$  и  $\text{N,N}'$ -карбонилдимидазол, содержащий несколько донорных центров. В результате получены два моноядерных комплекса с формулами, подтвержденными методом РСА:  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Im})\text{Cl}]$  (**I**) и  $(\text{ImH})[\text{Co}(\text{DmgH}_2)_2\text{Cl}_2]$  (**II**), где  $\text{Im}$  —

молекула имидазола. Подобное формирование оксимного комплекса Cd(II) с Im в результате гидролиза N,N'-карбонилдиимидазола приведено также в [ 17 ].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных комплексов [Co(DmgH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl] и H[Co(DmgH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] проводили по методике, приведенной в [ 18, 19 ].

**Синтез (I).** 0,034 г (0,01 ммоль) [Co(DmgH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl] растворяли при нагревании на магнитной мешалке в 30 мл смеси CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O (4:1). К теплomu раствору прибавляли 0,008 г (0,005 ммоль) N,N'-карбонилдиимидазола. После этого раствор продолжали греть в течение 10 мин. Горячий раствор отфильтровывали и оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. Из темно-коричневого раствора выделяли светло-коричневые кристаллы в виде пластинок. Выход ~34 %. Вещество растворимо в ДМФ, ДМСО, спиртах и менее растворимо в воде.

Найдено, %: С 33,14, Н 3,87, N 21,32. Для C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl вычислено, %: С 33,61, Н 4,10, N 21,48.

**Синтез (II).** 0,036 г (0,01 ммоль) H[Co(DmgH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] растворяли при нагревании на магнитной мешалке в 30 мл смеси CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O (4:1). К теплomu раствору прибавляли 0,008 г (0,005 ммоль) N,N'-карбонилдиимидазола. После этого раствор продолжали греть в течение 10 мин. Горячий раствор отфильтровывали и оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. Из темно-коричневого раствора выделяли светло-коричневые кристаллы в виде иголок. Выход ~27 %. Вещество растворимо в ДМФ, ДМСО, спиртах и менее растворимо в воде.

Найдено, %: С 30,58, Н 4,37, N 19,41. Для C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> вычислено, %: С 30,76, Н 4,46, N 19,65.

Синтез I и II воспроизводится, однако выход небольшой, что характерно для этого класса соединений.

**Физические методы.** ИК спектры лигандов и комплексов металлов снимали на спектрофотометре FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000—400 см<sup>-1</sup> и АТР в области 4000—650 см<sup>-1</sup>.

**РСА.** Экспериментальные данные для I и II получены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E с MoK<sub>α</sub>-излучением и графитовым монохроматором. Параметры элементарной ячейки, уточненные по всему массиву, и остальные экспериментальные данные получены, используя комплекс программ CrysAlis Oxford Diffraction [ 20 ]. Структура соединений решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [ 21 ]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены изотропно в модели жесткого тела с U<sub>эф</sub> = 1,2U<sub>экр</sub> или 1,5U<sub>экр</sub> соответствующих атомов O, N и C. Значение параметра Флэка 0,43(3) для хиральной пространственной группы I говорит скорее о двойниковании, так как выбор пространственной группы проверяли, используя программу PLATON [ 22 ]. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента РСА для соединений I и II приведены в таблице. Позиционные и тепловые параметры для структур соединений I и II, межатомные расстояния и валентные углы, а также геометрические параметры водородных связей (ВС) депонированы в КБСД (№ 1454793 и 1454794 соответственно); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах I и II присутствуют полосы поглощения валентных и деформационных колебаний, относящиеся к плоскостной группировке Co(DmgH)<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>: ν<sub>ас</sub>(CH<sub>3</sub>) ~ 2930, ν<sub>с</sub>(CH<sub>3</sub>) ~ 2870, ν<sub>ас</sub>(C=N) ~ 1545, δ<sub>ас</sub>(CH<sub>3</sub>) = 1460, δ<sub>с</sub>(CH<sub>3</sub>) = 1375, ν<sub>ас</sub>(N=O) = 1235, ν<sub>с</sub>(C=N) = 1285, ν<sub>с</sub>(N=O) = 1083, γ(OH) = 975, δ(CNO) = 730, ν<sub>ас</sub>(Co—N) = 510 и ν<sub>с</sub>(Co—N) = 430.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры **I** и **II**

Соединение	<b>I</b>	<b>II</b>
<i>M</i>	392,69	429,15
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pn</i>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>
Параметры элементарной ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	8,4074(5), 7,8125(6), 12,0339(9); 93,129(6)	8,1354(3), 7,6800(3), 14,2198(6); 102,832(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	789,24(10)	866,26(6)
<i>Z</i>	2	2
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,652	1,645
μ, мм <sup>-1</sup>	1,286	1,328
<i>F</i> (000)	404	440
Размеры кристалла, мм	0,35×0,20×0,03	0,50×0,10×0,05
Область θ, град.	3,03—25,49	3,03—25,99
Интервалы индексов отражений	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Число измер. / независ. рефлексов	1963 [ <i>R</i> (int) = 0,0299]	1815 [ <i>R</i> (int) = 0,0163]
Заполнение, %	99,2	98,8
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1963	1815
Метод уточнения	Метод наименьших квадратов	
Число параметров	209	157
GOOF	0,967	1,006
<i>R</i> фактор ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0463, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1152	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0295, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0688
<i>R</i> фактор (по всему массиву)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0522, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1232	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0404, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0749
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> , e/Å <sup>-3</sup>	0,646, -0,669	0,411, -0,471

В результате определения кристаллической структуры было установлено, что **I** состоит из одного кристаллографически независимого молекулярного комплексного соединения [Co(DmgH)<sub>2</sub>(Im)Cl], а **II** — из соединения ионного типа, содержащего органический катион ImH<sup>+</sup> и комплексный анион [Co(DmgH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, последние с симметрией *m*. Определено, что в **I** и **II** к центральному атому металла координируют хелатным образом два моноаниона диметилглиоксима (DmgH<sup>-</sup>) (рис. 1), однако если в **I** достраивают его окружение нейтральная молекула Im и анион Cl<sup>-</sup>, то в **II** — два координированных хлорид-иона. Октаэдрический координационный полиэдр Co(III) в **I** образован пятью атомами азота, четыре из них принадлежат двум DmgH<sup>-</sup>, расположенным в экваториальной плоскости октаэдра, пятый — имидазольному лиганду, расположенному на аксиальной координате, и одним анионом Cl<sup>-</sup>, находящимся в *транс*-положении к последнему. В **II** в обеих аксиальных позициях находятся анионы Cl<sup>-</sup>. Значения межатомных расстояний Co—N<sub>оксим</sub> в экваториальной плоскости координационного полиэдра **I** находятся в интервале 1,887(6)—1,913(6) Å, Co—N<sub>имид.</sub> = 1,949(7), а Co—Cl — 2,250(2) Å, а в **II** Co—N<sub>оксим</sub> находятся в интервале 1,883(2)—1,907(2) Å, Co—Cl — 2,2199(6) Å, что согласуется с данными, описанными в подобных комплексах с пиридином [23—26], с имидазолом или его производным [27, 28], или с комплексами, содержащими два координированных аниона Cl<sup>-</sup> [29—31]. При координации органических анионов DmgH<sup>-</sup> к металлу образуются два металлоцикла, полученные хелатные углы равны 82,2(3) и 81,3(3)° в **I** и 81,74(10) и 79,94(10)° в **II**. В обоих комплексах между диоксимными лигандами образуются внутримолекулярные ВС O—H...O, расстояние донор...акцептор в которых равно 2,489(7) и 2,490(7) Å в **I** и 2,469(3) и 2,571(3) Å в **II**, что соответствует значениям, установленным в подобных комплексах, в том числе в [6, 15, 16, 23—31].

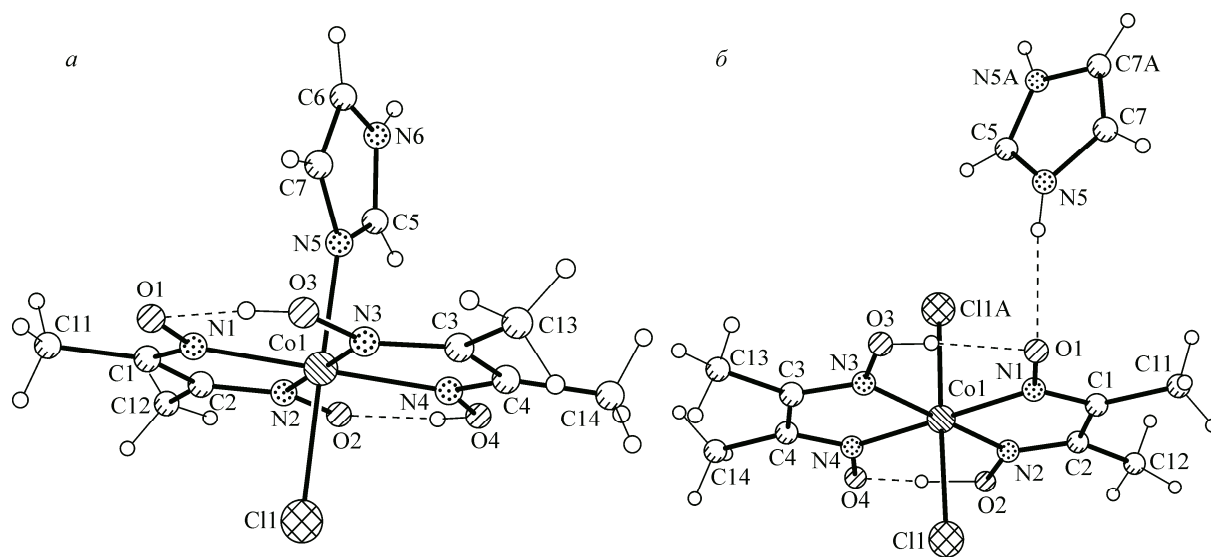


Рис. 1. Молекулярная структура  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Im})\text{Cl}]$  (а) и  $\text{HIm}[\text{Co}(\text{DmgH})_2\text{Cl}_2]$  (б) с образованием псевдо-макроцикла посредством водородных связей  $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$

В **I** четыре атома азота находятся практически в одной плоскости (отклонение этих атомов из плоскости  $\text{N}_4$  составляет  $\pm 0,0004 \text{ \AA}$ ), а отклонение атома металла от этой плоскости составляет  $-0,0015 \text{ \AA}$  в сторону координированной молекулы  $\text{Im}$ . Двугранный угол между двумя плоскостями, проходящими через пентаметаллоциклы, только  $0,4^\circ$ , что говорит о планарности экваториального фрагмента. Двугранный угол между плоскостью  $\text{N}_4$  и плоскостью, проходящей через пентагетероцикл  $\text{Im}$ , составляет  $90,9^\circ$ , что указывает на его практически перпендикулярное положение к плоскости лигандов диметилглиоксима, а угол  $\text{Cl}(1)\text{Co}(1)\text{N}(5)$  равен  $178,6(2)^\circ$ . В **II** четыре координированных атома азота двух  $\text{DmgH}^-$  содержат в плоскости и атом металла, что обусловлено плоскостной симметрией комплексного аниона, а валентные углы  $\text{N}_{\text{оксим}}\text{Co}(1)\text{Cl}(1)$  близки к  $90^\circ$  ( $89,31(2)$ — $90,70(2)^\circ$ ).

В кристалле **I** можно выделить образование цепочек *via* бифуркированной межмолекулярной ВС, в которых в качестве донора протонов выступает координированная молекула  $\text{Im}$ :  $\text{N}(6)—\text{H}\cdots\text{O}(2)$  и  $\text{N}(6)—\text{H}\cdots\text{Cl}$  (расстояние донор $\cdots$ акцептор  $2,937(8)$  и  $3,271(7) \text{ \AA}$  соответственно). Помимо ван-дер-ваальсовых взаимодействий между комплексами в кристалле, цепочки объединены в слои дополнительно слабыми межмолекулярными ВС  $\text{O}(3)—\text{H}\cdots\text{O}(2)$  ( $x, y-1, z$ ) и  $\text{O}(4)—\text{H}\cdots\text{O}(3)$  ( $x, y+1, z$ ) (расстояние донор $\cdots$ акцептор  $2,669(7)$  и  $3,124(7) \text{ \AA}$  соответственно) (рис. 2).

Поскольку **II** содержит симметричный органический катион  $\text{ImH}^+$ , в котором присутствуют две имидные группы, способные образовывать межмолекулярные ВС в качестве донора протонов, компоненты в кристалле объединены, помимо электростатических взаимодействий, через межмолекулярные ВС. В кристалле можно выделить цепочки вдоль оси  $b$  из чередующихся органических катионов и комплексных анионов, связанных между собой межмолекулярными ВС  $\text{N}(5)—\text{H}\cdots\text{O}(1)$  (расстояние донор $\cdots$ акцептор  $2,902(2) \text{ \AA}$ ), стабилизированные ВС  $\text{C}(5)—\text{H}\cdots\text{Cl}$  (расстояние донор $\cdots$ акцептор  $3,376 \text{ \AA}$ ), объединенные в ленты слабыми ВС  $\text{C}(13)—\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $-x+1, -y, -z+1$ ) и  $\text{C}(13)—\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $-x+1, -y, -z+1$ ) (расстояния донор $\cdots$ акцептор  $3,775$  и  $3,798 \text{ \AA}$ ) (рис. 3).

В результате реакций замещения при взаимодействии структурных блоков  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$  или  $\text{H}[\text{Co}(\text{DmgH})_2\text{Cl}_2]$  с  $\text{N,N}'$ -карбонилдиимдазолом получены два диметилглиоксиматных комплекса, содержащие имидазол, хотя воду в качестве растворителя брали в минимальных количествах для предотвращения гидролиза  $\text{N,N}'$ -карбонилдиимдазола и вовлечения последнего в качестве мостикового лиганда.

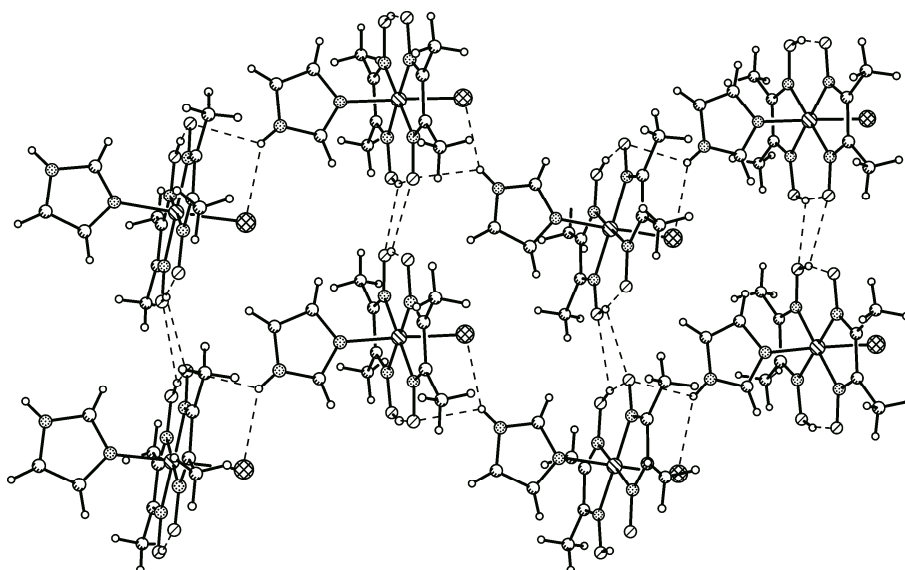


Рис. 2. Формирование лент из молекулярных комплексов  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Im})\text{Cl}]$  посредством водородных связей  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$

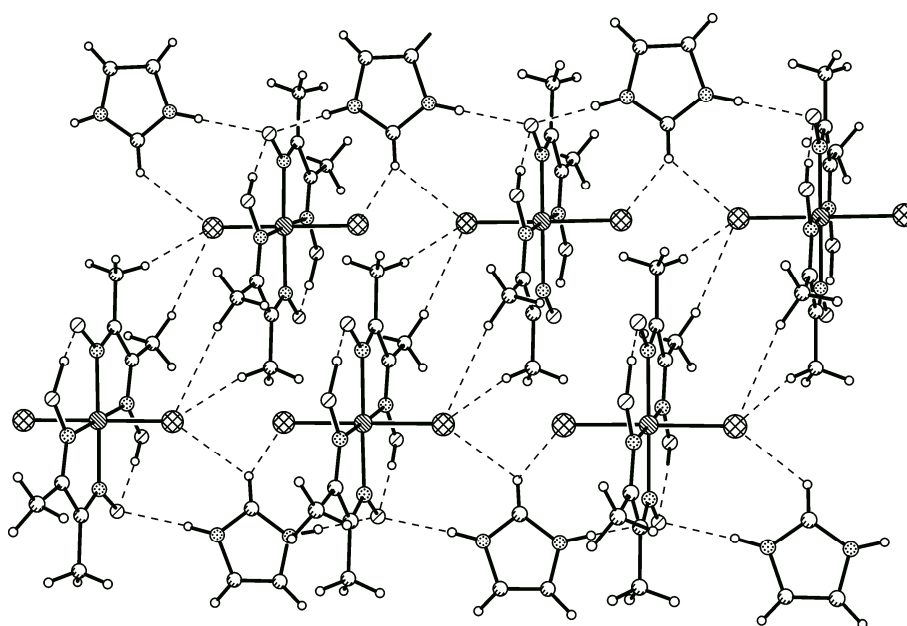


Рис. 3. Объединение органических катионов  $\text{HIm}^+$  и комплексных анионов  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2\text{Cl}_2]^-$  посредством водородных связей  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  в ленты

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge Structural Database. Version 5.37. University of Cambridge. UK.
2. Coropceanu E.B., Croitor L., Gdaniec M. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – **362**. – P. 2151.
3. Coropceanu E.B., Croitor L., Botoshansky M.M. et al. // Polyhedron. – 2011. – **30**. – P. 2592.
4. Коропчану Э., Кроитор Л.М., Чумаков Ю.М. и др. // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 5. – С. 883.
5. Liu X.-F., Zhang Y.-X., Yan J. // Transition Met. Chem. – 2015. – **40**. – P. 305.
6. Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al. // Cryst. Growth Des. – 2016. – **16**. – P. 814.
7. Dreos R., Randaccio L., Siega P. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – **363**. – P. 2113.
8. Englert U., Strähle J. // Gazz. Chim. Ital. – 1988. – **118**. – P. 845.

9. Gupta B.D., Vijaikanth V., Singh V. // *Organometallics*. – 2004. – **23**. – P. 2069.
10. Vijaikanth V., Gupta B.D., Mandal D., Shekhar S. // *Organometallics*. – 2005. – **24**. – P. 4454.
11. Kumar S., Seidel R.W. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – **27**. – P. 1.
12. Kubel F., Strahle J.Z. // *Naturforsch.* – 1981. – **B36**. – P. 441.
13. Kubel F., Strahle J.Z. // *Naturforsch.* – 1982. – **B37**. – P. 272.
14. Kubel F., Strahle J.Z. // *Naturforsch.* – 1983. – **B38**. – P. 258.
15. Мельник Е., Боурош П., Ружа А. и др. // *Координац. химия*. – 2012. – **38**, № 9. – С. 646.
16. Коропчану Э.Б., Болога О.А., Арсене И. и др. // *Координац. химия*. – 2016. – **42**, № 8. – С. 480 – 502.
17. Cororceanu E.B., Croitor L., Fonari M.S. // *Polyhedron*. – 2012. – **38**. – P. 68.
18. Аблов А.В., Самусь Н.М. // *Докл. АН СССР*. – 1957. – **113**, № 6. – С. 1265 – 1268.
19. Самусь Н.М., Дамаскина О.Н., Лукьянец Т.С. Реакции замещения в координационных соединениях кобальта. – Кишинев: Штиинца, 1979.
20. CrysAlis RED, O. D. L., Version 1.171.34.76, 2003.
21. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
22. Spek A.L. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – **36**. – P. 7 – 13.
23. Чумаков Ю.М., Билюшкин В.Н., Цапков В.И. и др. // *Координац. химия*. – 1994. – **20**. – С. 381.
24. Lopez S., Alvarez S., Aguilo M. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. – 1987. – **127**. – P. 153.
25. Gupta B.D., Singh V., Yamuna R. et al. // *Organometallics*. – 2003. – **22**. – P. 2670.
26. Gupta B.D., Yamuna R., Mandal D. // *Organometallics*. – 2006. – **25**. – P. 706.
27. Shen Xu-J., Pan Q.-He, Xiao Li-P., Xu Ru-R. // *Acta Crystallogr.* – 2005. – **E61**. – P. m936.
28. Meera P., Revathi C., Dayalan A. // *Acta Crystallogr.* – 2009. – **E65**. – P. m140.
29. Симонов Ю.А., Дворкин А.А., Болога О.А. и др. // *Докл. АН СССР*. – 1973. – **210**. – С. 615.
30. Боурош П., Булхак И., Симонов Ю.А. и др. // *Журн. неорган. химии*. – 2006. – **51**, № 8. – С. 1288.
31. Martin S.P., Revathi C., Dayalan A. // *J. Chem. Cryst.* – 2009. – **39**. – P. 908.