

УДК 541.49:546.733

**СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АНИЛИНСОДЕРЖАЩИХ
ТРАНС-ДИОКСИМАТОВ Co(III) С АНИОНОМ $[ZrF_6]^{2-}$** © 2007 А.П. Риж^{1*}, Э.Б. Корочану¹, О.А. Болога¹, **С.Т. Малиновский¹**, М. Гданец²¹Институт химии АН РМ, Кишинев, Республика Молдова²Химический факультет Университета им. А. Мицкевича, Познань, Польша

Статья поступила 31 марта 2007 г.

С доработки — 8 мая 2007 г.

Синтезированы и методом РСА изучена кристаллическая структура двух новых координационных соединений *транс*-октаэдрических анилинсодержащих диоксиматов трехвалентного кобальта $[Co(DH)_2(Anil)_2]_2[ZrF_6] \cdot 2H_2O$ (**I**) и $[Co(NioxH)_2(Anil)_2]_2[ZrF_6] \cdot 3H_2O$ (**II**), где DH^- — моноанион диметилглиоксима, $NioxH^-$ — моноанион 1,2-циклогександиондиоксима. В **I** два centrosимметричных кристаллографически независимых комплексных катиона $[Co(DH)_2(Anil)_2]^+$ (**A** и **B**) объединены системой водородных связей, реализующейся между ними centrosимметричным анионом $[ZrF_6]^{2-}$ и молекулами кристаллизационной воды, в трехмерный каркас. Координационный полиэдр атома Co^{3+} в **I** и **II** представляет собой слегка искаженный октаэдр N_6 , образованный четырьмя атомами азота, принадлежащими двум остаткам диоксима и двум аминным атомам азота анилинового фрагмента. Выход атома кобальта из плоскости металлоцикла в **II** не превышает 0,012 Å. В формировании кристаллических структур основную роль играют внешнесферные анионы $[ZrF_6]^{2-}$ и молекулы кристаллизационной воды.

Ключевые слова: диоксиматы, комплексный катион, π — π -взаимодействие, водородная связь.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксиматы трехвалентного кобальта обладают широким спектром синтетических и структурных возможностей, при этом условия проведения синтеза играют основную роль в формировании исследуемых соединений. Проведенные ранее исследования анилинсодержащих *транс*-диоксиматных комплексов ограничиваются достаточно малым количеством публикаций [1—4], которые показали возможность формирования кристалла как с участием аминных атомов азота [1—3], так и без него [4]. Исследования диоксиматов Co(III) с различными внешнесферными анионами $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[BeF_4]^{2-}$ показали возможность образования существенно отличающихся по своим свойствам кристаллических структур [5—10].

В плане систематического изучения диоксиматов Co(III) с различными внешнесферными анионами нами проведен синтез и рентгеноструктурное исследование двух новых анилинсодержащих комплексов с фторсодержащим внешнесферным анионом $[ZrF_6]^{2-}$: $[Co(DH)_2(Anil)_2]_2 \times [ZrF_6] \cdot 2H_2O$ (**I**) и $[Co(NioxH)_2(Anil)_2]_2[ZrF_6] \cdot 3H_2O$ (**II**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[Co(DH)_2(Anil)_2]_2[ZrF_6] \cdot 2H_2O$ (**I**). К раствору 0,37 г (0,001 моля) $CoZrF_6 \cdot 6H_2O$ в 30 мл воды прибавляли 0,23 г (0,002 моля) диметилглиоксима в 40 мл метанола и 0,23 мл (0,0024 моля) анилина. Полученный раствор нагревали 10 мин на водяной бане в графитовом

* E-mail: andreirija@mail.ru

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнение структур

	I	II
Соединение		
Эмпирическая формула	$C_{40}H_{60}Co_2F_6N_{12}O_{10}Zr$	$C_{24}H_{38}CoF_6N_6O_7Zr$
Молекулярная масса	1192,06	786,75
Температура, К	153(2)	153(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония и пр. гр.	Моноклинный, $C2/c$	Моноклинный, $C2/c$
$a, b, c, \text{Å}$	25,4895(9), 9,8944(3), 19,9698(6)	21,622(2), 13,120(1), 22,049(1)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90,0, 101,778(3), 90,0	90,0, 110,242(6), 90,0
$V, \text{Å}^3$	4930,4	5868,9
Z	4	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,584	1,550
$F(000)$	2728	2952
Размеры кристалла, мм	$0,6 \times 0,2 \times 0,3$	$0,4 \times 0,4 \times 0,15$
Коэффициент абсорбции, мм^{-1}	1,182	0,507
Диапазон измерения θ , град.	4,08—25,03	4,28—25,03
Число независ. / наблюдаем. рефлексов	4350 / 25695	5152 / 14806
Число уточняемых параметров	371	428
Добротность уточнения S по F^2	1,076	1,028
Заключительный R -фактор $[I > 4\sigma(I)]$	$R1 = 0,0336, wR2 = 0,0851$	$R1 = 0,0273, wR2 = 0,0652$
R -фактор (по всему массиву)	$R1 = 0,0406, wR2 = 0,0893$	$R1 = 0,0378, wR2 = 0,0680$

тигле при 50 °С. Из темно-коричневого раствора при медленном охлаждении выпадали шестиугольные пластинки (выход 40 %). Соединение растворимо в спирте, частично в воде. Найдено, %: Co 9,56, C 40,75, H 4,98, N 14,12. Для $C_{40}H_{60}Co_2F_6N_{12}O_{10}Zr$ вычислено, %: Co 9,89, C 40,30, H 5,07, N 14,10.

Соединение $[Co(NioxH)_2(Anil)_2]_2[ZrF_6] \cdot 3H_2O$ (II) получено по выше описанной методике с использованием 1,2-циклогександиондиоксида. Найдено, %: Co 8,56, C 43,57, H 5,15, N 12,47. Для $C_{48}H_{70}Co_2F_6N_{12}O_{11}Zr$ вычислено, %: Co 8,97, C 43,87, H 5,36, N 12,79.

РСА. Экспериментальный набор рентгеноструктурных данных для I и II получен в дифрактометре KM4-CCD на MoK_{α} -излучении ω -сканированием. Структуры решены методом тяжелого атома в рамках комплекса программ SHELX-97 [11] и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов. Положения атомов водорода были найдены из разностных синтезов электронной плотности, частично фиксированы и уточнены изотропно в модели жесткого тела. Основные кристаллографические параметры, характеристики эксперимента и уточнения структур приведены в табл. 1, координаты и температурные факторы базисных атомов — в табл. 2.

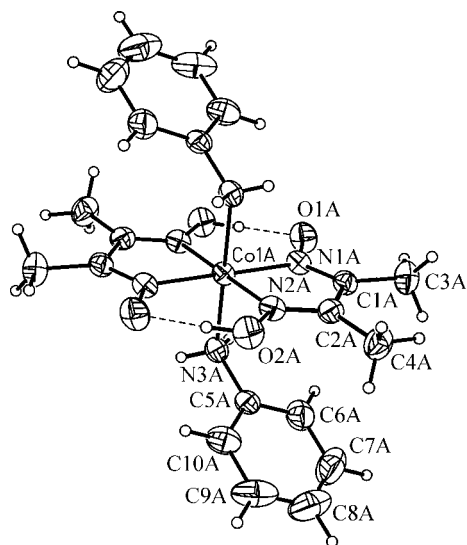
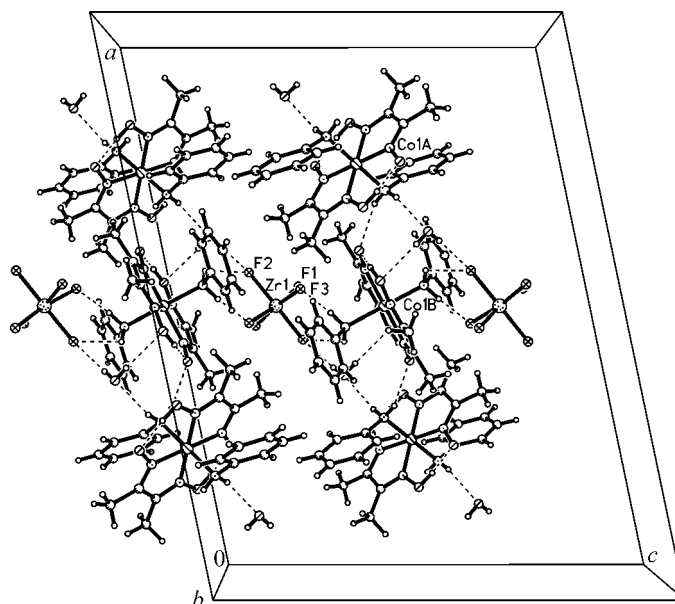
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I. Структура представляет собой супрамолекулярный комплекс, образованный двумя кристаллографически независимыми центросимметричными катионами $[Co(DH)_2(Anil)_2]^+$ A и B, объединенными между собой водородными связями, реализующимися между последними двумя молекулами кристаллизационной воды и центросимметричным комплексным анионом $[ZrF_6]^{2-}$. Строение комплексного катиона A в I представлено на рис. 1. Монодепротонированные остатки диметилглиоксида DH расположены в одной плоскости, фрагменты анилина занимают апикальные координаты по отношению к плоскости центрального узла. В образован-

Т а б л и ц а 2

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные температурные параметры $U_{\text{экв}}$ атомов ($\times 10^3$) для I и II

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Соединение I									
Co1A	2500	7500	0	25(1)	N1B	27(1)	8104(2)	107(1)	27(1)
O1A	2466(1)	5289(2)	908(1)	42(1)	N2B	-669(1)	9749(2)	264(1)	26(1)
O2A	3307(1)	9530(2)	77(1)	40(1)	N3B	376(1)	10114(2)	988(1)	31(1)
N1A	2737(1)	6391(2)	782(1)	29(1)	C1B	-378(1)	7536(2)	285(1)	30(1)
N2A	3138(1)	8434(2)	376(1)	29(1)	C2B	-788(1)	8507(2)	393(1)	30(1)
N3A	2063(1)	8582(2)	535(1)	31(1)	C3B	-443(2)	6057(3)	350(3)	58(1)
C1A	3176(1)	6768(3)	1191(1)	32(1)	C4B	-1278(1)	8099(3)	635(2)	43(1)
C2A	3408(1)	7993(3)	954(1)	32(1)	C5B	591(1)	11394(3)	1265(1)	31(1)
C3A	3426(1)	6028(3)	1828(1)	49(1)	C6B	1106(1)	11770(3)	1227(1)	43(1)
C4A	3897(1)	8689(3)	1340(2)	46(1)	C7B	1290(1)	13041(4)	1458(2)	58(1)
C5A	2317(1)	9567(3)	1030(1)	33(1)	C8B	963(2)	13913(3)	1723(2)	61(1)
C6A	2450(1)	9218(3)	1714(2)	49(1)	C9B	457(2)	13524(3)	1769(2)	56(1)
C7A	2704(1)	10173(5)	2183(2)	73(1)	C10B	268(1)	12255(3)	1545(1)	43(1)
C8A	2819(2)	11444(5)	1968(2)	75(1)	O1W	1304(2)	7305(5)	1256(2)	102(1)
C9A	2672(1)	11785(4)	1290(2)	65(1)	Zr1	0	7759(1)	2500	46(1)
C10A	2428(1)	10843(3)	818(2)	46(1)	F1	377(1)	6364(3)	3103(2)	132(1)
Co1B	0	10000	0	23(1)	F2	625(1)	7837(3)	2034(2)	121(1)
O1B	439(1)	7328(2)	-18(1)	37(1)	F3	309(1)	9216(2)	3167(1)	60(1)
O2B	-998(1)	10779(2)	321(1)	36(1)					
Соединение II									
Zr1	0	1987(1)	2500	13(1)	C19	963(1)	6881(2)	1269(1)	14(1)
F3	-433(1)	2075(1)	1534(1)	23(1)	C11	-666(1)	8856(2)	-825(1)	24(1)
F2	633(1)	3065(1)	2426(1)	28(1)	C20	1482(1)	7462(2)	1657(1)	20(1)
F1	636(1)	920(1)	2436(1)	26(1)	C12	22(1)	8834(2)	-306(1)	21(1)
Co1	1252(1)	6279(1)	76(1)	12(1)	C8	2484(1)	3719(2)	480(1)	24(1)
O1	2420(1)	7415(1)	732(1)	17(1)	C14	945(1)	5199(2)	-1589(1)	23(1)
O4	102(1)	5160(1)	-645(1)	16(1)	C22	725(1)	8535(2)	1944(1)	30(1)
O2	1129(1)	4119(1)	-170(1)	18(1)	C10	-1058(1)	7904(2)	-798(1)	24(1)
O3	1373(1)	8452(1)	318(1)	18(1)	C5	3258(1)	5656(2)	1020(1)	20(1)
N4	343(1)	6075(1)	-406(1)	13(1)	C24	320(1)	7120(2)	1224(1)	24(1)
N3	969(1)	7648(1)	37(1)	14(1)	C23	207(1)	7944(2)	1565(1)	34(1)
N2	1539(1)	4911(1)	114(1)	13(1)	C21	1359(1)	8290(2)	1992(1)	27(1)
N6	1091(1)	6025(1)	910(1)	14(1)	C15	1042(1)	4356(2)	-1932(1)	35(1)
N1	2163(1)	6488(1)	543(1)	14(1)	C16	1665(2)	3968(2)	-1816(1)	39(1)
N5	1398(1)	6522(1)	-765(1)	14(1)	C7	3227(1)	3820(2)	698(2)	53(1)
C13	1486(1)	5646(2)	-1132(1)	16(1)	O1W	1899(1)	1173(2)	2402(1)	33(1)
C3	347(1)	7817(2)	-257(1)	15(1)	O2W	1893(1)	3354(1)	2616(1)	29(1)
C9	-735(1)	6942(2)	-948(1)	18(1)	O3W	2848(1)	-113(2)	3197(1)	26(1)
C4	-26(1)	6892(2)	-535(1)	14(1)	C17	2201(1)	4425(2)	-1362(1)	33(1)
C1	2531(1)	5672(2)	668(1)	15(1)	C6	3514(1)	4586(2)	1214(2)	30(1)
C2	2157(1)	4738(2)	410(1)	15(1)	C6'	3581(6)	4612(10)	814(8)	19(4)
C18	2117(1)	5264(2)	-1014(1)	21(1)					

Рис. 1. Строение комплексного катиона **A** в **I**Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры **I**

ном координационном октаэдре четыре атома азота принадлежат двум остаткам DH^- , два аминных атома азота молекулы анилина дополняют координацию кобальта до шести. Средние расстояния $(\text{Co}-\text{N})_{\text{DH}^-}$ и $(\text{Co}-\text{N})_{\text{Anil}}$ в **A** и **B** заметно отличаются и составляют 1,895(2), 2,009(2) Å соответственно, что хорошо согласуется с гибридизацией атомов и данными, полученными в [1–4]. Между оксимными группами остатков диметилглиоксима реализуются внутримолекулярные водородные связи $\text{O1B}-\text{H1B}\dots\text{O2B}$ и $\text{O2A}-\text{H2A}\dots\text{O1A}$, равные 2,500 и 2,486 Å соответственно, образующие шестичленные псевдоциклы с граф-сетом **S6**. Двугранные углы, образованные ароматическими циклами фрагментов анилина $\text{C5A}-\text{C10A}$ и $\text{C5B}-\text{C10B}$ с пятичленными металлоциклами $\text{Co1A}, \text{N1A}, \text{N2A}, \text{C1A}, \text{C2A}$ и $\text{Co1B}, \text{N1B}, \text{N2B}, \text{C1B}, \text{C2B}$, составляют 31,6(1) и 28,7(1)° соответственно. Расстояния между центрами последних равны 3,81(2) и 3,64(2) Å, что позволяет сделать вывод о реализации между ними слабого $\pi-\pi$ взаимодействия. Расстояние $\text{Zr}-\text{F}$ в комплексном анионе колеблется в пределах от 1,951(2) до 2,012(2) Å.

Основную роль в формировании кристаллической структуры играют водородные связи типа $\text{N}-\text{H}\dots\text{F}$, $\text{O1w}-\text{H}\dots\text{F}$, реализующиеся между аминными атомами анилина, атомами фтора комплексного аниона $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и молекулами кристаллизационной воды (рис. 2). В структуре за счет H -связей образован трехмерный каркас. В нем можно выделить направленную по оси z линейную систему из катионов типа **B**, анионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и молекул воды. В каркас они объединены за счет молекул H_2O и катионов типа **A**. Геометрические параметры в структуре отражены в табл. 3.

Соединение II. Структура состоит из комплексного катиона $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Anil})_2]^+$, центральносимметричного внешнесферного аниона $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и трех молекул кристаллизационной воды $\text{O1w}, \text{O2w}, \text{O3w}$. Строение комплексного катиона приведено на рис. 3. Замена фрагмента DH^- на NioxH^- -группу существенного влияния на формирование координационного октаэдра N_6 и конфигурацию анилинового фрагмента не оказывает. Выход атома кобальта из четырехугольной плоскости N_4 , образованной остатками ниоксима, составляет 0,012 Å, расстояния $(\text{Co}-\text{N})_{\text{NioxH}^-}$ колеблются в пределах от 1,890(2) до 1,902(2) Å, расстояние $(\text{Co}-\text{N})_{\text{Anil}}$ составляет 2,012(2) и 2,013(2) Å. Фенильные циклы фрагментов анилина $\text{C13}-\text{C18}$ и $\text{C19}-\text{C24}$ занимают близкое к параллельному расположение по отношению к соответствующим металлоциклам центрального узла с диэдральными углами 30,3(1) и 32,6(1)° и расстояниями между их центрами 3,067(2) и 3,991(2) Å. Последнее, как и в случае соединения **I**, позволяет судить о при-

Т а б л и ц а 3

Геометрия водородных связей (Å, град.) в I

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H—A
O2A—H2A...O1A ^{S1}	0,94(2)	1,55(2)	2,488(3)	172(4)
N3A—H3C...O2B ^{S2}	0,83(3)	2,21(3)	2,966(3)	151(2)
N3A—H3D...O1w	0,85(3)	2,16(3)	2,923(4)	150(3)
O1B—H1B...O2B ^{S2}	1,00(4)	1,51(4)	2,500(2)	170(4)
N3B—H3B...F2	0,93(3)	2,50(3)	3,050(4)	118(4)
N3B—H3A...F3 ^{S3}	0,95(3)	1,86(3)	2,809(3)	175(2)
O1w—H1w...F2	0,69(3)	1,94(3)	2,606(5)	162(4)
O1w—H2w...O1B	0,84(6)	2,28(6)	3,008(4)	146(5)

Преобразование симметрии: ^{S1} $-x+1/2, -y+3/2, -z$; ^{S2} $-x, -y+2, -z$; ^{S3} $-x, y, -z+1/2$.

существованию слабого π — π -взаимодействия. Выход атомов C6 и C10 из наиболее плоских среднеквадратичных плоскостей C1, C2, C5, C7, C8 и C3, C4, C9, C11, C12, принадлежащих фрагментам ниоксима, составляет 0,542(5) и 0,640(3) Å соответственно, что позволяет рассматривать конформацию последних как искаженное *полукресло*. Необходимо также отметить, что шестичленный цикл C1, C2, C5, C6, C7, C8 монодепротонированного фрагмента ниоксима существует в виде двух конформеров как результат статистического разупорядочения атома C6 по двум позициям C6 и C6'. Выход атома C6' из приведенной выше среднеквадратичной плоскости составляет 0,18(1) Å. В структуре наблюдается статистическое разупорядочение атома C6 по двум позициям C6 и C6' с заселенностью 0,83 и 0,17 соответственно. Ослабление связи Co—N_{Anil} при замене пиридина на анилин, где *транс*-партнеры одинаковы, обусловлено тем, что в случае пиридина мы имеем комбинацию π - и δ -связей, а в случае анилина присутствует только δ -связь, что характерно для координационно насыщенного атома N с гибридизацией sp^3 .

Основную роль в организации кристалла играют комплексный анион [ZrF₆]²⁻, в котором расстояние Zr—F колеблется в пределах от 2,001(1) до 2,013(1) Å, и три молекулы кристаллизационной воды O1w, O2w, O3w, за счет которых происходит объединение комплексных катионов [Co(NioxH)₂(Anil)₂]⁺ водородными связями типа N—H...F и C—H...F, параметры которых приведены в табл. 4. В описываемой кристаллической структуре соединения II интересным является тот факт, что внешнесферные анионы и молекулы кристаллизационной воды образуют собственную супрамолекулярную систему за счет реализации между ними сложной системы водородных связей. На рис. 4 приведен фрагмент образования параллельных "сеток" анионом [ZrF₆]²⁻ и тремя молекулами кристаллизационной воды O1w, O2w, O3w вдоль направления [001].

Таким образом, можно сделать вывод, что стерически емкий комплексный анион [ZrF₆]²⁻ (расстояние Zr—F колеблется в пре-

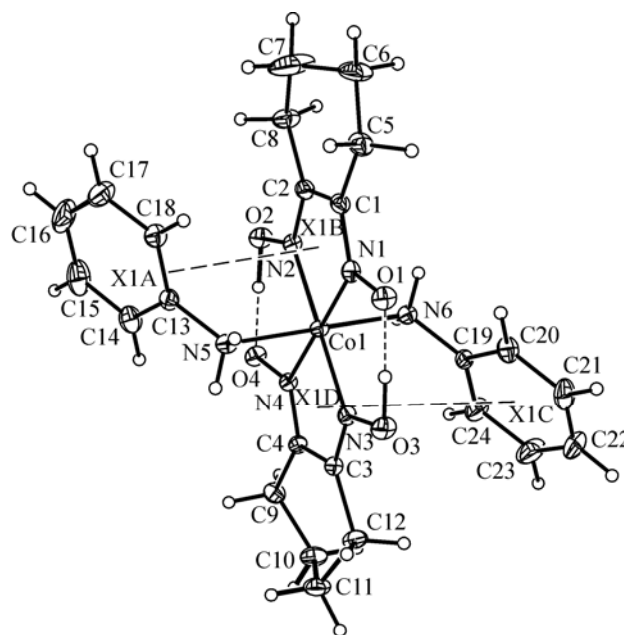


Рис. 3. Строение комплексного катиона II

Геометрия водородных связей (Å, град.) в II

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H—A
O2—H2...O4	1,05(3)	1,46(3)	2,507(2)	174(2)
O3—H3...O1	1,04(3)	1,49(3)	2,525(2)	174(3)
N5—H5B...F3 ^{S1}	0,89(3)	1,98(3)	2,857(2)	168(2)
N5—H5A...O1 ^{S2}	0,84(3)	2,10(3)	2,891(2)	157(2)
N6—H6B...O3w ^{S3}	0,88(3)	1,87(3)	2,728(3)	168(2)
N6—H6A...O4 ^{S1}	0,82(2)	2,08(2)	2,894(2)	172(2)
O1w—H3wC...F1	0,81(3)	1,98(3)	2,778(2)	171(3)
O1w—H3wB...O2w	0,78(3)	2,14(3)	2,900(3)	165(3)
O2w—H2wA...F2	0,81(3)	1,83(3)	2,637(2)	169(3)
O3w—H3wD...O1w	0,88(3)	1,89(3)	2,765(3)	179(3)
O3w—H3wA...O2w ^{S4}	0,74(3)	2,14(3)	2,877(3)	172(3)
C16—H16A...F1 ^{S5}	0,93(2)	2,47(2)	3,339(3)	156(2)
C9—H9B...F2 ^{S1}	0,97(2)	2,38(3)	3,340(3)	168(2)

Преобразование симметрии: ^{S1} $-x, -y+1, -z$; ^{S2} $-x+1/2, -y+3/2, -z$;
^{S3} $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; ^{S4} $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^{S5} $x, y+1, z$.

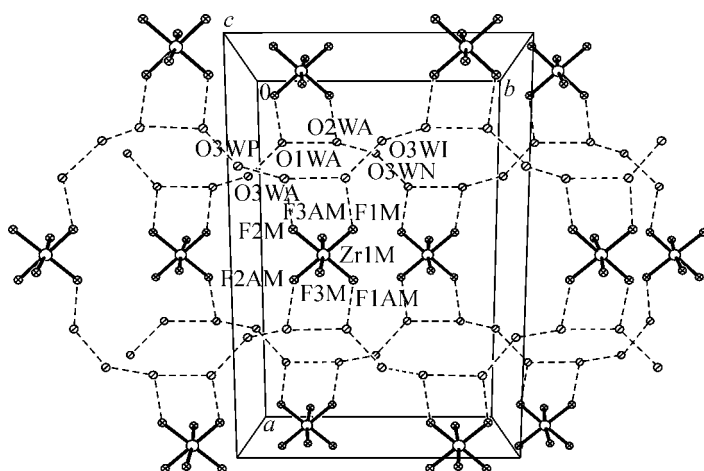


Рис. 4. Супрамолекулярная система в II, образованная внешнесферным анионом $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и тремя молекулами H_2O вдоль направления $[001]$

делах от 1,951(2) до 2,012(2) Å) обладает большими возможностями при организации кристаллической структуры по сравнению с внешнесферными анионами $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Battaglia L.P., Corradi A.B., Palmieri C.G. et al. // Acta Crystallog. Sect. B. – 1974. – **30**. – P. 1114 – 1119.
2. Stavila V., Gulea A., Shova S. et al. // Inorg Chim. Acta. – 2004. – **357**. – С. 2060 – 2069.
3. Yanse Y., Yoshimura H., Kinoshita S. et al. // Acta Crystallog. Sect. C. – 1990. – **46**. – P. 36 – 44.
4. Малиновский С.Т., Коропчану Э.Б., Болога О.А., Бельский В.К. // Координац. химия. – 2002. – **28**. – С. 370 – 378.
5. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Журн. неорганич. химии. – 2002. – **47**. – С. 1467 – 1472.
6. Симонов Ю.А., Кравцов В.Н., Гэрбэлэу Н.В. и др. // Там же. – 1999. – **44**. – С. 1468 – 1473.
7. Малиновский С.Т., Э.Б. Коропчану, Болога О.А., Бельский В.К. // Координац. химия. – 2002. – **28**. – С. 370 – 376.
8. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Там же. – С. 647 – 652.
9. Малиновский С.Т., Болога О.А., Коропчану Э.Б. и др. // Там же. – 2004. – **30**. – С. 363 – 369.
10. Малиновский С.Т., Болога О.А., Коропчану Э.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 740 – 746.
11. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. – Univ. of Goettingen, Germany, 1997.