

УДК 541.49:546.733

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТИОКАРБАМИДСОДЕРЖАЩИХ
 α -ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(III) С АНИОНОМ $[\text{ZrF}_6]^{2-}$** © 2007 **С.Т. Малиновский**¹, Э.Б. Коропчану^{1*}, О.А. Болога¹, А.П. Риж¹, М. Гданец²¹Институт химии АН РМ, Кишинев, Республика Молдова²Химический факультет Университета им. А. Мицкевича, Познань, Польша

Статья поступила 24 апреля 2006 г.

С доработки — 23 июня 2006 г.

Синтезированы и методом рентгеноструктурного анализа изучены кристаллические структуры и строение двух новых координационных соединений *транс*-октаэдрических тиокарбамидсодержащих комплексов *транс*-диоксиматов трехвалентного кобальта $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Tu})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NiOxH})_2(\text{Tu})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где DH^- — моноанион диметилглиоксима, NiOxH^- — моноанион 1,2-циклогександиондиоксима, Tu — тиомочевина. В структурах попарно реализуется практически параллельное и перпендикулярное расположение фрагмента Tu по отношению к экваториальной плоскости центрального узла с реализацией невалентных внутримолекулярных $\pi-\pi$ - и $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ -взаимодействий, влияющих на структуру исследуемых соединений. В формировании кристаллической структуры основную роль играют внешнесферные анионы $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и молекулы кристаллизационной воды.

Ключевые слова: диоксиматы $\text{Co}(\text{III})$, комплексный катион, $\pi-\pi$ -взаимодействие, водородная связь.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время изучено достаточно большое количество ионных структур моноядерных *транс*-октаэдрических комплексов $\text{Co}(\text{III})$ типа $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{L})_2]_2\text{X}$, где в качестве DioxH^- могут выступать остатки диметилглиоксима (DH^-) или ниоксима (NiOxH^-), L — нейтральный лиганд, а X — фторсодержащий комплексный анион [1–7]. Атомы кислорода двух остатков диоксима, лежащие в экваториальной плоскости, связаны между собой внутримолекулярными водородными связями типа $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ и образуют псевдомacroциклическую структуру. Особое внимание привлекают комплексы, в которых апикальные координаты комплексного катиона заняты двумя нейтральными монодентатными лигандами тиокарбамида (Tu). Исследование аналогичных комплексов с анионами $[\text{AlF}_6]^{3-}$ [1], $[\text{SiF}_6]^{2-}$ [2, 4], $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$ [5, 6], $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ [7] показали возможность реализации параллельного и перпендикулярного расположения фрагмента Tu относительно экваториальной плоскости атома металла с образованием невалентных взаимодействий с π -системой металлоцикла. Наличие в исследуемых соединениях достаточно большого количества донорно-акцепторных групп NH_2 приводит к образованию сложной системы межмолекулярных водородных связей и, как следствие, к принципиально различному способу упаковки молекул в кристалле, которая, в свою очередь, влияет на ориентацию фрагмента Tu .

С целью выявления особенностей формирования тиокарбамидсодержащих диоксиматов со стерически емким комплексным анионом $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ нами был осуществлен синтез и методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая и молекулярная структура двух новых тиокарбамидсодержащих комплексов: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Tu})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Co}(\text{NiOxH})_2(\text{Tu})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II).

* E-mail: coropceanu@mail.md

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структур I и II

Соединение	I	II
Эмпирическая формула	C ₁₀ H ₂₂ CoF ₃ N ₈ O ₅ S ₂ Zr _{0,5}	C ₂₈ H ₄₈ Co ₂ F ₆ N ₁₆ O ₁₁ S ₄ Zr
Молекулярная масса	560,02	1236,14
Температура, К	293(2)	130(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония и пр. гр.	Моноклинный, <i>P2/n</i>	Ромбический, <i>Pbca</i>
<i>a, b, c</i> , Å	14,203(1), 6,890(1), 21,712(2)	11,651(1), 27,406(3), 31,562(3)
α, β, γ , град.	90, 90,137(8), 90	90, 90, 90
<i>V</i> , Å ³	2124,8(3)	10077,5(2)
<i>Z</i>	4	8
ρ (выч.), г/см ³	1,751	1,630
<i>F</i> (000)	2728	5024
Размеры кристалла	0,25×0,25×0,10	0,4×0,7×0,02
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1,301	1,107
Диапазон измерения θ , град.	4,08—25,03	4,15—22,98
Число независ. / измер. рефлексов	3734 / 10799 [<i>R</i> (int) = 0,0391]	6958 / 31731 [<i>R</i> (int) = 0,1310]
Число уточняемых параметров	277	598
Добротность уточнения (<i>S</i>) по <i>F</i> ²	1,063	0,848
Заключительный <i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0538, <i>wR</i> 2 = 0,1358	<i>R</i> 1 = 0,0601, <i>wR</i> 2 = 0,0970
<i>R</i> -фактор (по всему массиву)	<i>R</i> 1 = 0,0681, <i>wR</i> 2 = 0,1469	<i>R</i> 1 = 0,1671, <i>wR</i> 2 = 0,1210

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [Co(DH)₂(Tu)₂]₂[ZrF₆]·H₂O (I). К раствору 0,37 г (0,001 моля) CoZrF₆·6H₂O в 30 мл воды прибавляли 0,23 г (0,002 моля) диметилглиоксимата в 40 мл метанола и 0,15 г (0,002 моля) тиомочевины. Полученный раствор нагревали 10 мин на водяной бане в графитовом тигле при 70 °С. Из темно-коричневого раствора при медленном охлаждении выпадали шестиугольные пластинки темно-коричневого цвета (выход 20 %). Соединение растворимо в спирте, частично в воде. Найдено, %: Co 10,37; C 21,65; H 3,82; N 20,13. Для C₂₀H₄₄Co₂F₆N₁₆O₈S₄Zr вычислено, %: Co 10,66; C 21,72; H 4,19; N 20,27.

Соединение [Co(NioxH)₂(Tu)₂]₂[ZrF₆]·3H₂O (II) получено по описанной выше методике с использованием 1,2-циклогександиондиоксима. Найдено, %: Co 9,24; C 26,71; H 4,12; N 17,68. Для C₂₈H₅₈Co₂F₆N₁₆O₁₁S₄Zr вычислено, %: Co 9,47; C 26,99; H 4,69; N 17,99.

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 [8] и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов. Положения атомов водорода были частично локализованы из разностных Фурье-синтезов, а также подсажены геометрически, фиксированы и уточнены изотропно в модели жесткого тела. Основные кристаллографические параметры, характеристики эксперимента и уточнения структур приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I. Кристалл построен из кристаллографически независимых комплексных катионов [Co(DH)₂(Tu)₂]⁺, centrosymmetric анионов [ZrF₆]²⁻ и молекул кристаллизационной воды (рис. 1). В комплексном катионе наблюдается обычная для *транс*-октаэдрических диоксиматов Co(III) координация центрального узла. Координационный октаэдр атома кобальта

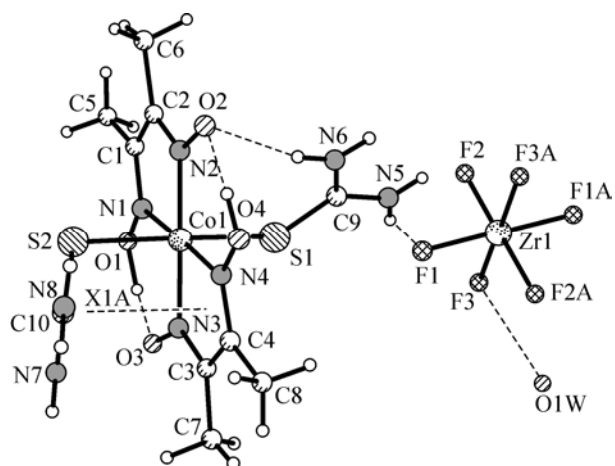


Рис. 1. Структура независимой части соединения I

N_4S_2 включает в себя 4 атома азота, принадлежащие двум остаткам DH^- и двум атомам серы, относящимся к фрагментам Tu . Квадратно-плоскостное строение центрального узла $Co(III)N_4$ аналогично найденному в исследованных ранее соединениях [1, 2, 4, 5, 7]. Монодепротонированные остатки диметилглиоксима расположены практически в одной плоскости, между оксимными группами последних реализуются внутримолекулярные водородные связи $O_4-H...O_2$ 2,518(9) и $O_1-H...O_3$ 2,517(9) Å. Наряду с наличием в комплексном катионе $[Co(DH)_2(Tu)_2]^+$ двух пятичленных металлоциклов, происходит образование двух дополнительных шестичленных псевдогетероциклов, которые могут быть описаны граф-сетом **S6** [9]. Выход атома кобальта из среднеквадратичной плоскости 4N не превышает 0,017(4) Å. Фрагменты тиокарбамида занимают апикальные координаты по отношению к экваториальной плоскости центрального узла, причем фрагмент $S_2C_{10}N_7N_8$ практически параллелен металлоциклу $Co_1N_3N_4C_3C_4$, в то время как $S_1C_9N_5N_6$ перпендикулярен фрагменту $Co_1N_1N_2C_1C_2$, двугранные углы составляют 25,4(3) и 84,1(3)° соответственно. Параллельная ориентация молекулы тиомочевины, вероятно, обусловлена $\pi-\pi$ -взаимодействием, реализованным между последней и экваториальным фрагментом металлоцикла, расстояние $C_{10}-X_{1A}$ 2,998(4) Å (X_{1A} — центр экваториальной плоскости металлоцикла $Co_1N_3N_4C_3C_4$). В случае перпендикулярной ориентации молекула Tu объединена с оксимным атомом кислорода H -связью $N_6-H_6B...O_2$ 2,855(10) Å. Параметры водородных связей приведены в табл. 2. Небольшое различие расстояний $Co-N$, находящееся в интервале 1,883(6)—1,902(7) Å, для $Co-S$ 2,290(2) и 2,303(2) Å, очевидно, обусловлено различной ориентацией фрагмента Tu относительно экваториальной плоскости атома металла. Аналогичную ситуацию наблюдали и в ранее изученных диоксиматах $Co(III)$ с тиокарбамидным фрагментом [1, 2, 4, 5, 7].

Существенную роль в образовании кристаллической структуры играют стерически емкие centrosymmetric анионы $[ZrFe]^{2-}$, в которых расстояния $Zr-F$ находятся в пределах 1,951(5)—1,992(3) Å (табл. 4),

Т а б л и ц а 2

Геометрия водородных связей (Å, град.) в I

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	$\omega(D-H-A)$
N5—H5A...F3#1	0,86	2,04	2,889(7)	170,8
N5—H5B...F1	0,86	2,09	2,907(7)	158,5
N6—H6A...F1#1	0,86	2,11	2,904(6)	154,3
N6—H6B...O2	0,86	2,02	2,855(10)	162,3
N7—H7A...F2#2	0,86	2,31	3,105(9)	154,6
N7—H7B...S2#3	0,86	2,84	3,543(7)	139,6
N8—H8B...O1W#4	0,86	1,99	2,843(11)	168,6
N8—H8A...O3#1	0,86	2,05	2,897(11)	168,7
O1—H1...O3	1,13(6)	1,48(6)	2,517(9)	149(6)
O4—H2...O2	0,92(8)	1,64(7)	2,518(9)	160(7)

что заметно больше соответствующих межатомных расстояний, обнаруженных в анионах $[AlF_6]^{3-}$ [1], $[SiF_6]^{2-}$ [2, 4], $[BF_4]^-$, $[BeF_4]^{2-}$ [5]. Значения расстояний $M-F$ в последних находятся в пределах 1,35—1,81 Å. По-видимому, данная ситуация способствует образованию прочных межмолекулярных H -связей типа $N-H...F$ с участием всех атомов фтора. Необходимо также отметить присутствие в кристалле межмолекулярных взаимодействий типа $N-H...O$ (см. табл. 2). Фрагмент кристаллической структуры с образованием

Преобразование симметрии: #1 $x, y+1, z$; #2 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; #3 $-x+1, -y+1, -z$; #4 $-x+1/2, y+3/2, -z+1/2$.

центросимметричных мотивов вдоль направления [100] приведен на рис. 2. Упаковка молекул в кристалле вдоль направления [010] представлена на рис. 3.

Соединение II. Строение соединения II, как и в случае I, относится к типу [Co(DioxH)₂(L)₂]₂X, в котором в качестве DioxH⁻ выступает остаток молекулы ниоксима. Строение и конфигурация транс-октаэдрических комплексных катионов [Co(NioxH)₂(Tu)₂]⁺ в II практически идентичны I. Два кристаллографически независимых комплексных катиона объединены между собой комплексным анионом [ZrF₆]²⁻ за счет образования Н-связей типа N—H...F (рис. 4). В экваториальной плоскости катиона рас-

положены два остатка ниоксима, объединенные внутримолекулярными водородными связями типа O—H...O (атомы водорода локализовать не удалось). Расстояние O...O в комплексных катионах А и В не превышает 2,539(3) Å. Выход атома кобальта из среднеквадратичной плоскости 4N составляет 0,016(3) и -0,017(4) Å. Расстояния Co—N и Co—S находятся в соответствии с I и не превышают 1,935(9) и 2,310(3) Å (см. табл. 4). Двугранные углы, образованные наиболее плоскими фрагментами C7AC8AC9AC10AC12A и C10AC11AC12A, а также C1BC2BC3BC4BC6B и C3BC4BC5B, принадлежащих фрагментам молекулы ниоксима, составляют 49(1) и 34(2)°. В фрагментах C1AC2AC3AC5AC6AC3AC4AC5A и C7BC8BC9BC10BC12BC9BC10BC11B ве-

Т а б л и ц а 3

Геометрия водородных связей (Å, град.) в II

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(D—H—A)
N5A—H5AC...F3	0,88	2,018	2,856(5)	158,6
N5A—H5AD...O3W#1	0,88	2,030	2,902(7)	170,5
N6A—HAC...F1	0,88	1,912	2,777(7)	164,4
N6A—H6AD...F4#2	0,88	1,979	2,832(5)	163,1
N7A—H7AA...O4A#3	0,88	1,984	2,836(6)	162,5
N7A—H7AB...O2A	0,88	2,038	2,951(5)	174,5
N8A—H8AB...F6#4	0,88	1,937	2,755(7)	154,1
N8A—H8AB...O2A#5	0,88	1,977	2,818(6)	159,7
N5B—H5BC...F3	0,88	2,039	2,896(8)	164,4
N6B—H6BC...F2	0,88	2,116	2,852(5)	140,7
N6B—H6BC...F3	0,88	2,508	3,265(7)	145,1
N6B—H6BD...O4B	0,88	2,014	2,854(5)	159,2
N7B—H7BA...F4#6	0,88	1,962	2,826(5)	167,0
N8B—H8BA...F5#6	0,88	2,065	2,907(6)	160,1
N8B—H8BB...O1W	0,88	2,031	2,910(5)	177,5

Преобразование симметрии: #1 -x, -y+1, -z; #2 -x+1, -y+1, -z; #3 x+1/2, y, -z-1/2; #4 -x+1/2, -y+1, z-1/2; #5 x-1/2, y, -z-1/2; #6 -x+1/2, y+1/2, z.

Т а б л и ц а 4

Основные межатомные расстояния d, Å в соединениях I и II

I		II			
Связь	d	Молекула А		Молекула В	
		Связь	d	Связь	d
Co1—N1	1,884(7)	Co1A—N1A	1,896(7)	Co1B—N1B	1,895(9)
Co1—N2	1,902(7)	Co1A—N2A	1,901(7)	Co1B—N2B	1,935(9)
Co1—N3	1,891(7)	Co1A—N3A	1,899(7)	Co1B—N3B	1,888(8)
Co1—N4	1,883(6)	Co1A—N4A	1,897(7)	Co1B—N4B	1,880(9)
Co1—S1	2,290(2)	Co1A—S1A	2,293(3)	Co1B—S1B	2,279(3)
Co1—S2	2,303(2)	Co1A—S2A	2,278(3)	Co1B—S2B	2,310(3)
Комплексный анион [ZrFe] ²⁻					
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Zr1—F1	1,992(3)	Zr1—F1	1,970(5)	Zr1—F4	1,974(5)
Zr1—F2	1,951(5)	Zr1—F2	1,962(5)	Zr1—F5	1,987(5)
Zr1—F3	1,979(5)	Zr1—F3	2,014(5)	Zr1—F6	1,954(5)

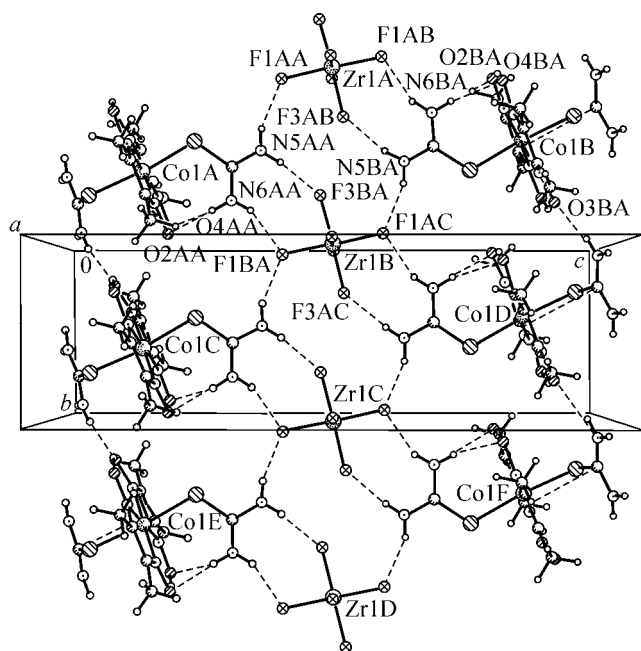


Рис. 2. Фрагмент образования centrosимметричных мотивов вдоль направления $[100]$ в I

личины двугранных углов составляют $45(1)$ и $37(1)^\circ$, что позволяет рассматривать конформацию последних как искаженное полукресло. Двугранные углы, образованные фрагментами тиомочевины с плоскостью металлоциклов CoNNCC , попарно близки к параллельным и перпендикулярным значениям $21,6(3)$, $22,9(4)$ и $61,9(2)$, $78,5(3)^\circ$ соответственно. В случае параллельного расположения молекулы Ti по отношению к соответствующему ей металлоциклу наблюдается π — π -взаимодействие. Расстояния $\text{C13A}\dots\text{X1A}$ и $\text{C14B}\dots\text{X1B}$ составляют $3,042(4)$ и $2,991(3)$ Å соответственно (где X1A и X1B являются центрами металлоциклов). При перпендикулярном расположении фрагмента Ti реализуются внутримолекулярные Н-связи $\text{N7A}\text{---}\text{N7AB}\dots\text{O2A}$ и $\text{N6B}\text{---}\text{N6BD}\dots\text{O4B}$, равные соответственно $2,951(5)$ и $2,854(5)$ Å (табл. 3). Атомы водорода в молекулах кристаллизационной воды не локализованы. В этом случае необходимо отметить присутствие межмолекулярных контактов $\text{O1W}\dots\text{O2W}$ $[1+x, y, z]$;

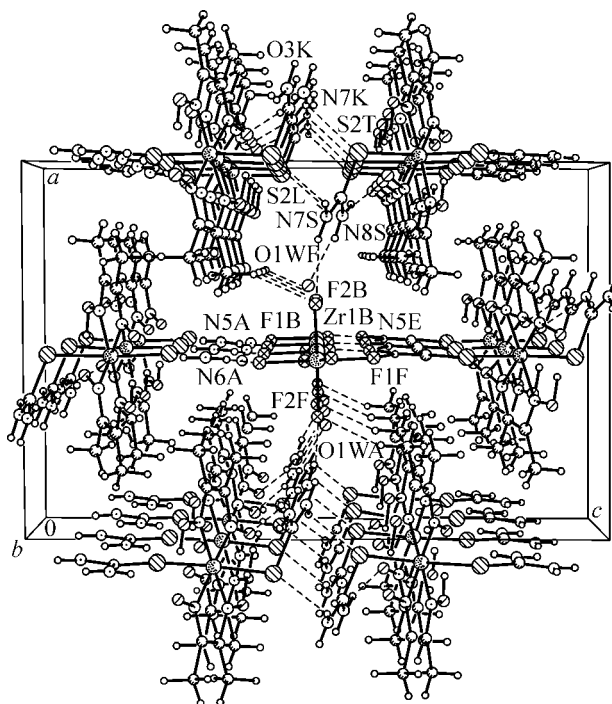


Рис. 3. Кристаллическая структура I вдоль направления $[010]$

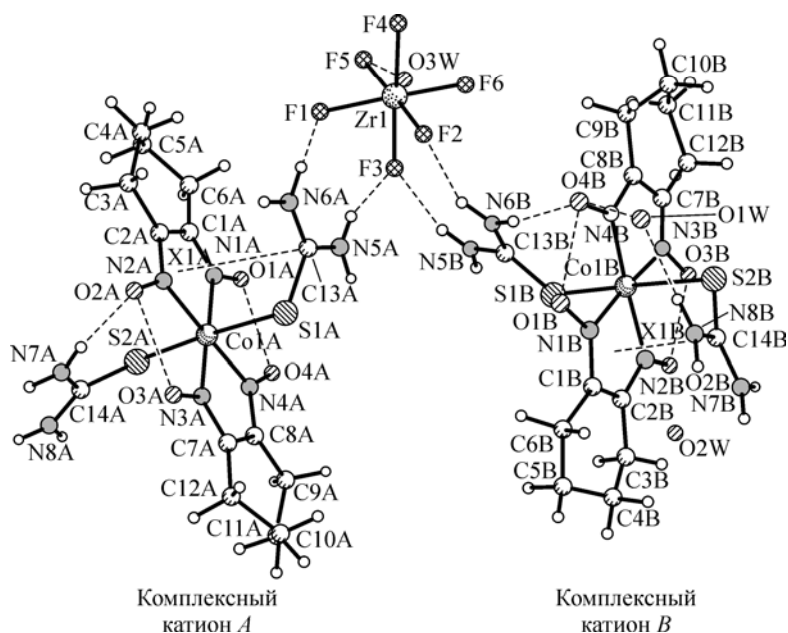


Рис. 4. Структура независимой части соединения II

$O3W...F5$; $O2W...O2B$; $O3W...O4A$ $[-x, 1-y, z]$; $O3W...F5$ и $O1W...O4B$, равных 2,771(4), 2,690(6), 2,836(4), 2,779(5), 2,690(6) и 2,891(6) Å соответственно. Очевидно, последние можно интерпретировать как водородные связи.

Анионы $[ZrF_6]^{2-}$ в I и II сходны по строению, межатомные расстояния Zr—F находятся в пределах 1,954(5)—2,014(5) Å и хорошо согласуются с литературными данными [10, 11] (см. табл. 4). В кристаллической структуре II, как и в случае I, можно отметить образование centrosymmetric motifs (рис. 5). Кристаллическая структура вдоль направления [100] представлена на рис. 6.

В заключение следует отметить существенное влияние стерически емкого комплексного аниона $[ZrF_6]^{2-}$ на реализацию более плотной упаковки молекул в кристалле с образованием прочных межмолекулярных водородных связей и, как следствие, различной ориентации тиокарбамидных фрагментов.

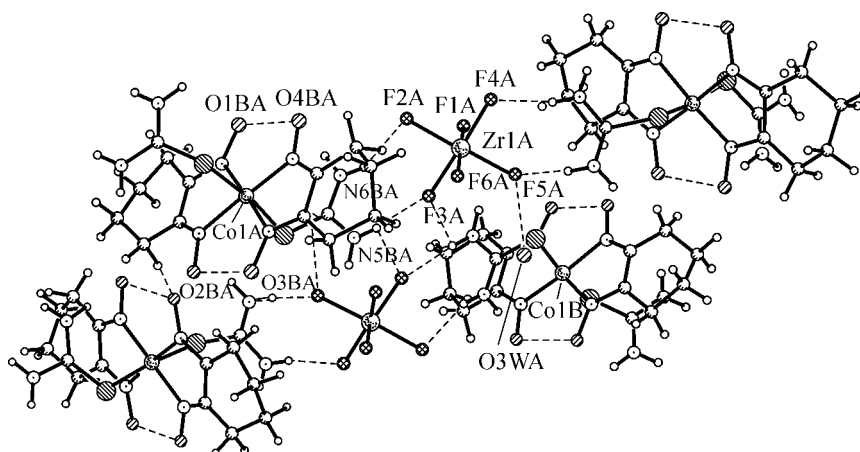


Рис. 5. Фрагмент образования centrosymmetric motifs в II

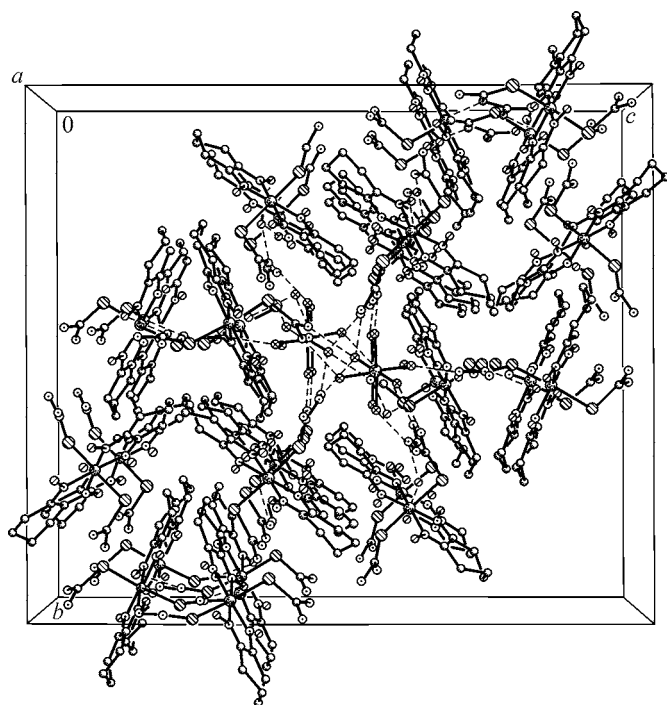


Рис. 6. Кристаллическая структура II
вдоль направления [100]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Журн. неорганической химии. – 2002. – **47**. – С. 1467 – 1472.
2. Симонов Ю.А., Кравцов В.Н., Гэрбэлэу Н.В. и др. // Там же. – 1999. – **44**. – С. 1468 – 1473.
3. Малиновский С.Т., Коропчану Э.Б., Болога О.А., Вельский В.К. // Координационная химия. – 2002. – **28**. – С. 370 – 376.
4. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Там же. – С. 647 – 652.
5. Малиновский С.Т., Болога О.А., Коропчану Э.Б. и др. // Там же. – 2004. – **30**. – С. 363 – 369.
6. Малиновский С.Т., Коропчану Э.Б., Болога О.А. и др. // Журн. структурной химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1137 – 1142.
7. Malinovskii S.T., Gradinaru J.I., Gdaniec M. // Moldavian—Polish—Ukrainian Symposium on Supramolecular Chemistry. – Chismau, R. Moldova, October 10—12, 2005. – P. 83 – 85.
8. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. – Univ. of Goettingen, Germany, 1997.
9. Bernstein A.B., Davis R.K., Shimoni L., Chang N.L. // Angew. Int. Ed. Engl. – 1995. – **34**. – P. 1555 – 1573.
10. Ross C.R., Bauer M.R., Nielson R.M. et al. // Acta Crystallogr. – 2004. – **16**. – P. m24.
11. Bukvetski A.V., Gerasimenko A.V., Davidovich R.L. // Koord. Khim. (Russ). – 1990. – **16**. – P. 1479 – 1483.