

K548.736:541.49:546.733

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХЛОРО-бис-(ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТО)ПИРИДИНКОБАЛЬТА

© 1994 г. Ю. М. Чумаков, В. Н. Биюшкин, В. И. Цапков, М. В. Гандзий,
Н. М. Самусь, Т. И. Малиновский

Институт прикладной физики АН Республики Молдова

Молдавский государственный университет

Поступила в редакцию 28.09.93 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование хлоро-бис-(диметилглиоксимато)пиридинкобальта: $a = 9.670(4)$, $b = 14.296(6)$, $c = 13.634(5)$ Å, $Z = 4$, $\mu = 5.54$ см⁻¹, пр. гр. *Сттт*, 763 ненулевых отражения, $R = 0.05$. Координационным полиэдром атома кобальта является слегка вытянутая бипирамида, в экваториальной плоскости которой располагаются две молекулы диметилглиоксима. Вершины координационного многогранника металла занимают атом азота молекулы пиридина и атом хлора.

Из литературы [1] известно, что пиридин легко встраивается во внутреннюю координационную сферу диметилглиоксиматов кобальта(III) с образованием симметричных комплексов состава $[CoPy_2(DH)_2]X_4$ и $[CoPy_2D(DH)]$ ($Py = C_5H_5N$, $DH = H_3CC(NOH)C(NOH)CH_3$, $X^- = Cl, Br, I$), для которых в ряде случаев строение установлено рентгеноструктурным методом [2 - 4]. Что касается несимметричных ацидопиридинсодержащих диметилглиоксиматов кобальта(III), то их выделение из раствора в чистом виде затруднено, и по работам по их рентгеноструктурному исследованию мало [5, 6].

В настоящей работе проведен рентгеноструктурный анализ несимметричного диметилглиоксимата кобальта(III) состава $[CoPy(DH)_2Cl]$.

Кристаллы состава $C_{13}H_{19}CoClN_5O_4$ ромбической сингонии, параметры ячейки: $a = 9.670(4)$, $b = 14.296(6)$, $c = 13.634(5)$ Å, $Z = 4$, $\mu = 5.54$ см⁻¹, пр. гр. *Сттт*. Экспериментальные интенсивности (ненулевых отражения) получены на дифрактометре РЭД-4 (Mo K_{α} -излучение, графитовый монокристалл). Поправку на поглощение не вводили.

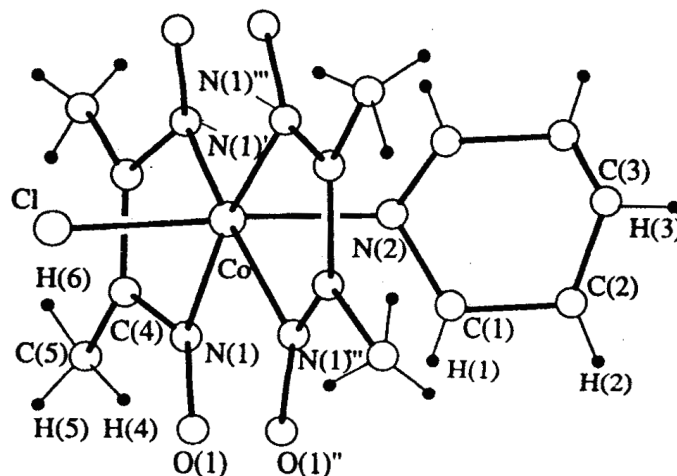
Структура решена методом тяжелого атома по программам YANX [7] и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении фактора недоверности $R = 0.05$. Положения атомов водорода в пиридиновом цикле определены в изотропном приближении, в метильных группах определены теоретически. Координаты базисных атомов приведены в табл. 1, межъядерные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационным полиэдром атома кобальта является слегка вытянутая тетрагональная бипирамида (рисунок). В экваториальной плоскости находятся две молекулы диметил-

глиоксима, четыре донорных атома азота которых образуют плоский квадрат с расстояниями $Co-N$ 1.898(4) Å. Межатомные расстояния и валентные углы в этих лигандах хорошо согласуются с литературными данными [2 - 4, 8 - 12]. Аксиальные вершины координационного многогранника металла занимают атом азота молекулы пиридина и атом хлора. Они удалены от центрального атома на 1.956(8) и 2.243(3) Å соответственно. Торсионный угол $N(1)CoN(2)C(1)$ равен 49.4°. Молекула пиридина ориентирована так, что ее проекция на экваториальную плоскость практически совпадает с биссектрисой угла между двумя половинами диметилглиоксима.

В работе [8] показано, что расстояние $Co-Cl$ не зависит от природы транс-расположенных N-донорных лигандов: аммиака (I), диметиламина (II), морфолина (III), пирролидина (IV), анилина (V), *n*-хлоранилина (VI) и *n*-аминобензолсульфамида (VII) и лежит в пределах от 2.235(3) до 2.261(1) Å. Длины связей $Co-Cl$ (2.243(3) Å) в



Строение комплекса $[CoPy(DH)_2Cl]$.

Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$, для атомов Н $\times 10^3$) в структуре $[\text{CoPy}(\text{DH})_2\text{Cl}]$

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
Co	0	1479(1)	2500	C(4)	755(6)	1426(4)	563(3)
Cl	0	-89(2)	2500	C(5)	1616(8)	1367(5)	-332(4)
O(1)	2652(4)	1440(3)	1595(3)	H(1)	210(9)	305(5)	250
N(1)	1278(4)	1458(3)	1444(3)	H(2)	205(9)	455(5)	250
N(2)	0	2847(6)	2500	H(3)	0	550(8)	250
C(1)	1191(9)	3329(5)	2500	H(4)	81	131	-38
C(2)	1215(9)	4293(6)	2500	H(5)	216	71	-28
C(3)	0	4777(8)	2500	H(6)	233	191	-54

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в структуре $[\text{CoPy}(\text{DH})_2\text{Cl}]$

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Co-N(1)	1.898(4)	N(1)-C(4)	1.303(6)	C(1)-C(2)	1.377(11)	C(1)-H(1)	0.98(8)
Co-N(2)	1.956(8)	N(2)-C(1)	1.342(9)	C(2)-C(3)	1.364(10)	C(2)-H(2)	0.38(8)
Co-Cl	2.243(3)	C(4)-C(4')	1.460(11)	C(4)-C(5)	1.480(7)	C(3)-H(3)	1.03(11)
N(1)-O(1)	1.345(5)						
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
ClCoN(1)	89.1(1)	N(1)CoN(1)''	178.1(2)	C(1)N(2)C(1)'''	118.2(9)	C(1)C(2)H(2)	115(5)
ClCoN(2)	180.0(0)	O(1)N(1)Co	121.8(3)	N(2)C(1)C(2)	121.8(8)	H(2)C(2)C(3)	125(5)
N(1)CoN(2)	90.9(1)	CoN(1)C(4)	116.5(4)	N(2)C(1)H(1)	123(5)	C(2)C(3)C(2)'''	119(1)
N(1)CoN(1)'	81.2(3)	O(1)N(1)C(4)	121.6(4)	H(1)C(1)C(2)	116(5)	C(2)C(3)H(3)	120.5(6)
N(1)CoN(1)''	98.7(3)	CoN(2)C(1)	120.9(5)	C(1)C(2)C(3)	119.6(9)	N(1)C(4)C(5)	122.9(5)

исследуемой структуре попадают в приведенный интервал и практически совпадают с таковыми в соединениях с лигандами II (2.248(2) Å), IV и VII (2.235(3) Å). Это согласуется с указанным выше выводом. Расстояния от центрального атома до атома азота молекулы пиридина в данной структуре (1.956(8) Å) и в катионах дипиридин-бис-(диметилглиоксимато)кобальта(III) (1.973(9) Å [3]) и дипиридин-бис-(дифенилглиоксимато)кобальта(III) (2.00(2) Å [4]) практически совпадают. Однако эти расстояния сокращены по сравнению с длинами аналогичных связей Co-N в структурах алкил-бис-(диметилглиоксимато)пиридинкобальта(III) (2.058(7) - 2.076(6) Å) [9 - 12].

В работе [8] показано, что в диоксиматах кобальта(III), имеющих в транс-положении атом хлора и молекулы I - VII, наблюдается локальное "напряжение" у атома кобальта, обусловленное *цис*-эффектами. Они характеризуются смещениями центрального атома (Δ) из экваториальной плоскости в сторону аксиального атома азота и величиной торсионного угла $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ (α) молекулы диметилглиоксима. Для вторичных аминов Δ (0.025 - 0.046 Å) больше, чем для первичных аминов, для которых оно практически равно нулю [8]. Величина угла α для таких лигандов как I и II мала (2°), тогда как для более объемистых аксиальных лигандов α лежит в пределах от 4° до 7° . В исследованном соединении значение Δ равно 0.030 Å, а угол α составляет 4.4° , что согласуется с указанными выводами.

В данной структуре наблюдаются две внутримолекулярные водородные связи (O...O" 2.464 Å). Однако точность полученных данных не позволяет локализовать атомы водорода на этих связях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугаев Л.А. Химия комплексных соединений. Наука, 1979. С. 220.
2. Аблов А.В., Дворкин А.А., Симонов Ю.А. и др. Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 1. С. 89.
3. Цапков В.И., Гандзий М.В., Чумаков Ю.М. и др. Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 850.
4. Чумаков Ю.М., Биюшкин В.Н., Цапков В.И. и др. Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 9. С. 714.
5. Randaccio L., Zangrado E. // Cryst. Struct. Comm. 1974. V. 3. № 2. P. 565.
6. Симонов Ю.А., Шкурпело А.И., Самусь Н.М. и др. Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 7. С. 1107.
7. Герр Р.Г., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 5. С. 1029.
8. Lenstra A.T.H., Geise H.J., Tyrlik S.K. // Acta crystallogr. 1984. V. 40C. № 5. P. 749.
9. Kurihara T., Ohasi Y., Sasada Y. // Acta crystallogr. 1982. V. 38B. № 9. P. 2484.
10. Uchida A., Ohasi Y., Sasada Y. // Acta crystallogr. 1984. V. 40B. № 5. P. 473.
11. Kurihara T., Ohasi Y., Sasada Y. // Acta crystallogr. 1983. V. 39B. № 2. P. 243.
12. Kurihara T., Uchida A., Ohasi Y., Sasada Y. // Acta crystallogr. 1984. V. 40B. № 9. P. 1557.