

УДК 548.736:541.49:546.(733+682)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАБРОМОИНДАТА(III) бис-(ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТО)ДИПИРИДИНКОБАЛЬТА(III)

© 1993 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 25.11.92 г.

Рентгеноструктурным методом определена кристаллическая структура тетрабромоиנדата(III) бис-(диметилглиоксимато)дипиридинкобальта(III): $a = 16.860(6)$, $b = 9.628(4)$, $c = 9.199(3)$ Å, $\alpha = 83.82(3)^\circ$, $\beta = 105.46(2)^\circ$, $\gamma = 100.59(2)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $P\bar{1}$, 1243 ненулевых отражения (MoK α -излучение, дифрактометр РЭД-4). Структура решена методом тяжелого атома, $R = 0.052$. Структурными единицами в кристалле выступают два независимых комплекса $[\text{CoPu}_2(\text{DH})_2]^+$ ($\text{Pu} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, DH^- – моноанион диметилглиоксима) и $[\text{InBr}_4]^-$. Координационный полиэдр атома кобальта – слегка вытянутая тетрагональная бипирамида, в экваториальной плоскости которой расположены две молекулы диметилглиоксима, а в апикальной – две молекулы пиридина. В анионе $[\text{InBr}_4]^-$ атом индия находится в тетраэдрическом окружении четырех бромид-ионов.

Известно [1 - 5], что соли кобальта(II) взаимодействуют с α -диоксимами с образованием разнообразных по составу, строению и свойствам координационных соединений мономерного и полимерного типов.

Ранее нами в [6] описаны индийсодержащие диоксиматы кобальта(III) состава $[\text{CoA}_2(\text{DioximH})_2][\text{InA}_2\text{Cl}_4]$ ($A = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 2-, 3-, 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, DioximH^- – моноанионы диметил-, дифенил- и 1,2-циклогександиондиоксима), строение которых доказано рентгеноструктурным методом. Экспериментально установлено, что при нагревании этих комплексов до 130 - 140°C они превращаются в $[\text{CoA}_2(\text{DioximH})_2][\text{InCl}_4]$. Комплексы такого же состава образуются и в том случае, если хлорид-ион заменить на бромид-ион. Для выяснения их строения были выращены монокристаллы $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{DH})_2][\text{InBr}_4]$, где $\text{DH}^- = \text{H}_3\text{CC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NO}^-)\text{CH}_3$ (I) и проведено рентгеноструктурное исследование.

Методика синтеза комплекса I описана в работе [6].

Кристаллы этого состава триклинной сингонии, хорошо ограненные, светло-коричневого цвета. Параметры ячейки: $a = 16.860(6)$, $b = 9.628(4)$, $c = 9.199(3)$ Å, $\alpha = 83.82(3)^\circ$, $\beta = 105.46(2)^\circ$, $\gamma = 100.59(2)^\circ$, $\rho(\text{выч}) = 2.07$ г/см³, $\mu = 74.51$ см⁻¹, $Z = 2$, пр. гр. $P\bar{1}$. Экспериментальные интенсивности (1243 ненулевых отражений) получены на дифрактометре РЭД-4 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Структура решена методом тяжелого атома по программе [7], при ее уточнении методом наименьших квад-

ратов в изотропном приближении была введена поправка на поглощение рентгеновских лучей монокристаллом по программе DIFABS [8]. Положение атомов индия и брома уточняли в анизотропном приближении, а всех остальных атомов – в изотропном. Атомы водорода в пиридиновых кольцах были размещены теоретически и их позиционные параметры не уточнены. Заключительное значение R -фактора составило 0.052. Координаты базисных атомов представлены в табл. 1, а длины связей и валентные углы – в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурными единицами в кристалле комплекса I выступают два независимых комплекса кобальта – $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{DH})_2]^+$ и комплекс индия – $[\text{InBr}_4]^-$. Атомы кобальта располагаются в центрах симметрии (рисунок). Координационными полиэдрами атомов кобальта являются слегка вытянутые тетрагональные бипирамиды. В их экваториальных плоскостях располагаются по две молекулы диметилглиоксима. Угол между данными плоскостями в двух независимых комплексах кобальта (рисунок) составляет 48.2°. Расстояния от атома кобальта до донорных атомов азота равны 1.87(2) и 1.93(3) Å в одном комплексе и 1.89(2) Å – в другом. Межатомные расстояния и валентные углы в лигандах согласуются с литературными данными [3, 9 - 11]. Вершины координационных многогранников атомов кобальта занимают атомы азота молекул пиридина. Они удалены от металла на 1.97(2) и 2.00(2) Å соответ-

Таблица 1. Координаты базисных атомов ($\times 10^4$ для атомов In и Br, для остальных атомов $\times 10^3$) в структуре I

Атом	x	y	z
In	2417(1)	935(3)	4340(3)
Br(1)	3080(2)	3228(4)	3304(4)
Br(2)	1918(2)	-804(4)	2319(5)
Br(3)	1203(2)	1307(4)	5260(4)
Br(4)	3464(3)	-72(5)	6344(5)
Co(1)	0	-5000	0
Co(2)	5000	5000	0
O(1)	561(1)	291(2)	229(3)
O(2)	340(1)	483(2)	-205(3)
O(3)	-91(1)	-269(2)	46(2)
O(4)	160(1)	-497(2)	-45(1)
N(1)	496(1)	328(3)	118(3)
N(2)	388(2)	411(3)	-94(3)
N(3)	459(1)	586(2)	144(3)
N(4)	-20(1)	-312(2)	-54(3)
N(5)	100(1)	-416(3)	-55(3)
N(6)	53(1)	-453(2)	215(3)
C(1)	428(2)	236(3)	84(3)
C(2)	362(2)	287(3)	-32(3)
C(3)	418(2)	87(4)	162(4)
C(4)	273(2)	208(3)	-92(4)
C(5)	503(2)	602(3)	287(3)
C(6)	477(2)	665(3)	393(3)
C(7)	402(2)	713(4)	347(4)
C(8)	353(2)	699(4)	200(4)
C(9)	385(2)	639(4)	104(4)
C(10)	111(2)	-291(3)	-98(3)
C(11)	38(2)	-219(3)	-98(3)
C(12)	186(2)	-199(3)	-144(3)
C(13)	30(2)	-65(3)	-151(4)
C(14)	194(2)	-494(3)	291(4)
C(15)	164(2)	-463(4)	436(4)
C(16)	124(2)	-390(4)	506(4)
C(17)	52(2)	-350(4)	431(5)
C(18)	19(2)	-380(3)	288(4)
H(1)	564	564	325
H(2)	515	675	510
H(3)	380	764	428
H(4)	291	734	152
H(5)	349	632	-16
H(6)	153	-559	233
H(7)	225	-494	493
H(8)	151	-366	627
H(9)	19	-291	488
H(10)	-40	-341	228

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в структуре I

Связь	d, Å	Связь	d, Å
In-Br(1)	2.498(4)	C(8)-C(9)	1.37(5)
In-Br(2)	2.507(5)	N(3)-C(9)	1.37(4)
In-Br(3)	2.507(5)	Co(1)-N(4)	1.89(2)
In-Br(4)	2.487(5)	Co(1)-N(5)	1.89(2)
Co(2)-N(1)	1.87(2)	Co(1)-N(6)	2.00(2)
Co(2)-N(2)	1.93(3)	N(4)-O(3)	1.36(3)
Co(2)-N(3)	1.97(2)	N(5)-O(4)	1.36(3)
N(1)-O(1)	1.36(3)	N(4)-C(11)	1.32(4)
N(2)-O(2)	1.34(3)	N(5)-C(10)	1.23(4)
N(1)-C(1)	1.29(4)	C(10)-C(11)	1.51(4)
N(2)-C(2)	1.31(4)	C(10)-C(12)	1.53(4)
C(1)-C(2)	1.44(4)	C(11)-C(13)	1.52(4)
C(1)-C(3)	1.53(4)	N(6)-C(14)	1.32(4)
C(2)-C(4)	1.53(5)	C(14)-C(15)	1.35(5)
N(3)-C(5)	1.34(4)	C(15)-C(16)	1.37(5)
C(5)-C(6)	1.40(4)	C(16)-C(17)	1.32(6)
C(6)-C(7)	1.37(5)	C(17)-C(18)	1.33(5)
C(7)-C(8)	1.39(5)	N(6)-C(18)	1.31(4)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Br(1)InBr(2)	109.6(2)	C(6)C(7)C(8)	121(3)
Br(1)InBr(3)	110.1(2)	C(7)C(8)C(9)	117(3)
Br(1)InBr(4)	109.6(2)	C(8)C(9)N(3)	125(3)
Br(2)InBr(3)	109.2(2)	N(4)Co(1)N(5)	80(1)
Br(2)InBr(4)	107.7(2)	N(4)Co(1)N(6)	91(1)
Br(3)InBr(4)	110.4(2)	N(5)Co(1)N(6)	90(1)
N(1)Co(2)N(2)	80(2)	Co(1)N(4)C(11)	123(2)
N(1)Co(2)N(3)	90(1)	Co(1)N(4)O(3)	119(2)
N(2)Co(2)N(3)	91(1)	O(3)N(4)C(11)	119(2)
Co(2)N(1)C(1)	118(2)	Co(1)N(5)C(10)	120(2)
Co(2)N(1)O(1)	124(2)	Co(1)N(5)O(4)	120(2)
O(1)N(1)C(1)	118(2)	O(4)N(5)C(10)	120(3)
Co(2)N(2)C(2)	116(2)	Co(1)N(6)C(14)	122(2)
Co(2)N(2)O(2)	119(2)	Co(1)N(6)C(18)	122(2)
O(2)N(2)C(2)	125(3)	C(14)N(6)C(18)	117(3)
Co(2)N(3)C(5)	121(2)	N(5)C(10)C(11)	112(3)
Co(2)N(3)C(9)	123(2)	N(5)C(10)C(12)	130(3)
C(5)N(3)C(9)	116(3)	C(11)C(10)C(12)	118(2)
N(1)C(1)C(2)	114(3)	N(4)C(11)C(10)	109(2)
N(1)C(1)C(3)	124(3)	N(4)C(11)C(13)	125(3)
C(2)C(1)C(3)	122(3)	C(10)C(11)C(13)	125(3)
C(1)C(2)N(2)	112(3)	N(6)C(14)C(15)	125(3)
C(1)C(2)C(4)	127(3)	C(14)C(15)C(16)	116(3)
N(2)C(2)C(4)	121(3)	C(15)C(16)C(17)	120(4)
N(3)C(5)C(6)	123(3)	C(16)C(17)C(18)	120(4)
C(5)C(6)C(7)	118(3)	C(17)C(18)N(6)	122(3)

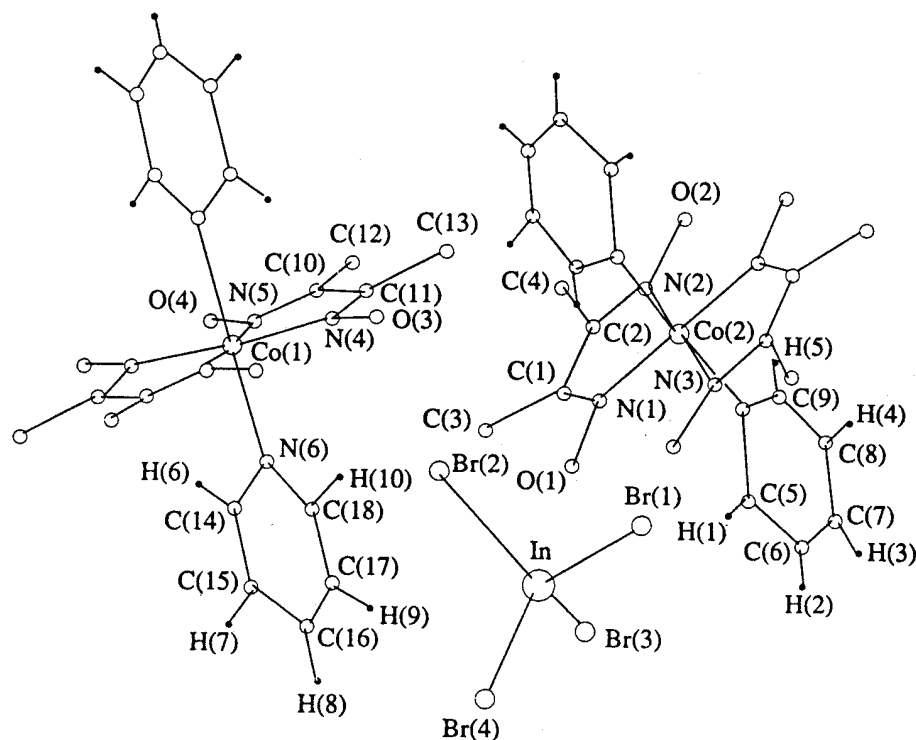


Рисунок. Строение исследованных комплексов.

ственно. Эти расстояния сокращены по сравнению с длинами аналогичных связей Co–N в структурах ацидо-бис-(диметилглиоксимато)пиридинкобальта(III) [9 - 11], где они принимают значения от 2.058(7) до 2.08(1) Å. Плоскости пиридиновых колец в обоих комплексах практически копланарны, угол между ними равен 4.5°.

В комплексе $[\text{InBr}_4]^-$ атом индия находится в тетраэдрическом окружении четырех бромидионов, расстояния от которых до центрального атома лежат в пределе от 2.487(5) до 2.507(5) Å. Ближайший контакт до одного из комплексов кобальта ($\text{Br}(4) \cdots \text{O}(1)$) составляет 3.34 Å. Укороченных межмолекулярных расстояний в структуре не наблюдается.

В кристалле между комплексами кобальта(III) и индия(III) осуществляется ионное взаимодействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самусь Н.М., Дамаскина О.Н., Лукьянец Т.С. Реакции замещения в координационных соединениях кобальта. Кишинев: Штиинца, 1979. 168 с.
2. Schrauzer G.N., Windgassen R.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. No. 9. P. 1997.
3. Симонов Ю.Н., Мазус М.Д., Пона И.А. и др. // Ж. структур. химии. 1989. Т. 30. № 3. С. 155.
4. Аблов А.В., Симонов Ю.А., Малиновский С.Т. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 605.
5. Самусь Н.М., Цапков В.И., Шафранский В.Н. // Ж. общ. химии. 1991. Т. 61. № 2. С. 308.
6. Цапков В.И., Гандзий М.В., Чумаков Ю.М. и др. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 850.
7. Sheldrick G.M. // Crystallographic Computing / Ed. Sheldrick G.M., Cruger C., Goddard R. V. 3. Oxford Univ. 1985. P. 175.
8. Печерский В.К., Завалий П.О., Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н. // Вестн. Львов. ГУ. Сер. хим. 1984. № 25. С. 9.
9. Kurihara T., Uchida A., Ohashi Y., Sasada Y. // Acta crystallogr. 1984. V. 40B. No. 5. P. 478.
10. Uchida A., Ohashi Y., Sasada Y. et al. // Acta crystallogr. 1984. V. 40B. No. 5. P. 473.
11. Kurihara T., Uchida A., Ohashi Y. et al. // Acta crystallogr. 1984. V. 40C. No. 9. P. 1557.