

УДК 541.49:548.73

СТРУКТУРА *тетраakis*((1,3-ДИЭТИЛ-2-ТИБАРБИТУРАТО)- (БУТАНОЛ-1))-ДИКОБАЛЬТА(II)

© 2017 г. Н. Н. Головнев^{1, *}, М. С. Молокеев^{2, 3}, А. И. Смоленцев^{4, 5}, М. К. Лесников¹

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск

³Дальневосточный государственный университет путей сообщения, г. Хабаровск

⁴Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

⁵Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

*e-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 21.04.2016 г.

Определена структура (CIF file CCDC № 1475273) и изучен ИК-спектр димерного комплекса $[\text{Co}_2(\text{BuOH})_4(\text{Detba})_4]$ (I), где HDetba – 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота, BuOH – бутанол-1. Кристаллы моноклинные: $a = 10.7185(5)$, $b = 21.985(1)$, $c = 12.7235(7)$ Å, $\beta = 92.196(2)^\circ$, $V = 2996.1(3)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$. Ионы Co^{2+} в I объединены в пары мостиковыми лигандами $\mu_2\text{-Detba}^- - \text{O}, \text{O}'$. Кроме того, каждый из них связан через атомы O с одним концевым ионом Detba^- и двумя молекулами BuOH с образованием тригональной бипирамиды CoO_5 . Водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, образуемые BuOH и Detba^- , объединяют биядерные комплексы в бесконечную цепочку. Данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами РСА.

Ключевые слова: кобальт(II), 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота, бутанол-1, димерный комплекс, структура, ИК-спектр

DOI: 10.7868/S0132344X17010030

Комплексы кобальта являются перспективными катализаторами гидросилилирования алкенов и алкинов [1] и процесса эпоксирирования [2]. Представляют практический интерес каркасные соединения $\text{Co}(\text{II})$, содержащие в порах молекулы растворителей, например алифатических спиртов [3], так как при удалении последних можно получить пористые материалы с полезными адсорбционными и каталитическими свойствами [4].

Производные 2-тиобарбитуровой кислоты (H_2Tba) широко применяются в медицине [5]. Благодаря присутствию донорных атомов N, O and S они образуют координационные соединения с ионами металлов, некоторые из них могут обладать полезными фармацевтическими свойствами [6] и найти применение в технике [7]. В отличие от H_2Tba , комплексы ее производных с ионами d -элементов мало изучены. Например, из всех N, N -замещенных тиобарбитуровых кислот установлена структура только одного комплекса 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты (HDetba) с $\text{Ag}(\text{I})$ [8]. Некоторые соединения на основе HDetba являются полупроводниками [9] и материалами нелинейной оптики [10], а также играют

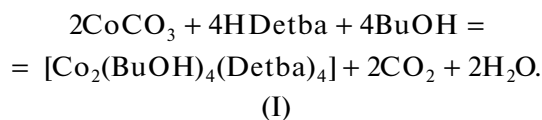
важную роль в медицинской и фармацевтической химии [11].

В настоящей работе получен комплекс $[\text{Co}_2(\text{BuOH})_4(\text{Detba})_4]$ (I), где BuOH – бутанол-1, и методом РСА определена его кристаллическая структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали HDetba (Sigma-Aldrich, 99%), CoCO_3 (“х.ч.”) и бутанол-1 (“х.ч.”).

Синтез I. Смесь 0.059 г (0.50 ммоль) CoCO_3 и 0.20 г (1 ммоль) HDetba и 2–3 мл BuOH нагревали при 70–80°C до полного растворения реагентов с образованием интенсивно окрашенного сине-фиолетового раствора. При этом протекала реакция:



В результате испарения растворителя при комнатной температуре в течение 2–3 нед. почти досуха образовался фиолетовый кристаллический осадок; его сушили между листами фильтровальной бумаги. Монокристалл, пригодный для РСА,

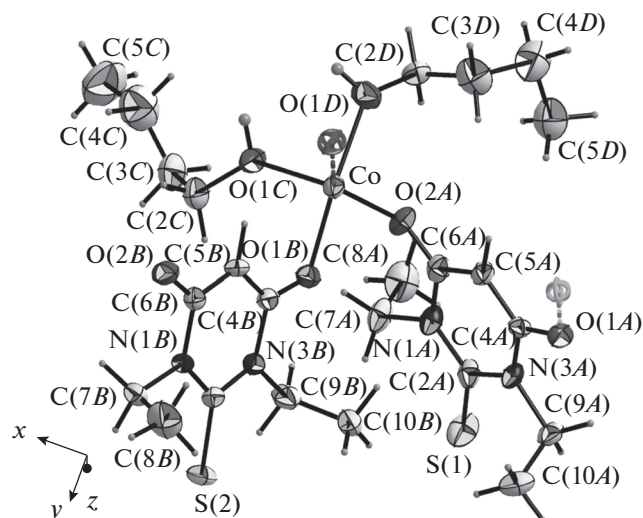


Рис. 1. Независимая часть ячейки I. Показана только одна из двух ориентаций молекул BuOH. Вероятность тепловых эллипсоидов 50%.

выбирали непосредственно из общей массы осадка. Выход I ~90%.

Найдено, %: C 48.3; H 7.23; N 9.55; S 10.9.

Для $C_{48}H_{84}N_8O_{12}S_4Co_2$

вычислено, %: C 47.7; H 6.99; N 9.45; S 10.6.

ИК-спектр I (ν , cm^{-1}): 1161 ν (CS), 1586 и 1640 ν (CO), 2961, 2981, 3094 ν (CH) и 3367 ν (NH). Отнесение полос сделано согласно [12].

РСА. Интенсивности рентгеновских отражений от фиолетового кристалла размером $0.5 \times 0.2 \times 0.05$ мм измерены при 150(2) К на монокристалльном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с CCD детектором (Bruker AXS) (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). Ячейка, соответствовавшая моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, определена из анализа статистики интенсивностей всех отражений. Поиск модели проведен с помощью программы SHELXS [13] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов (SHELXL-97). При помощи программы PLATON [14] установлено отсутствие дополнительных пропущенных элементов симметрии и возможных пустот. Обе молекулы BuOH в независимой части ячейки разупорядочены по двум позициям каждая. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении. Координаты всех атомов водорода, кроме входящих в группы OH молекул BuOH идеализированы и уточнены совместно с тяжелыми атомами в модели “наездника”. Атомы водорода OH-групп обнаружены на разностном

синтезе электронной плотности; их координаты уточнены без ограничений. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента: $M = 1211.33$, $a = 10.7185(5)$, $b = 21.985(1)$, $c = 12.7235(7)$ Å, $\beta = 92.196(2)^\circ$, $V = 2996.1(3)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, ρ (выч.) = 1.343 г/см³, $\mu = 0.754$ мм⁻¹, $2\theta_{max} = 51.35^\circ$, число измеренных рефлексов 24414, число независимых рефлексов 5669, $R_{int} = 6.27\%$, $R_1 = 9.48\%$, $wR(F^2) = 21.19\%$, $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min} = 0.837/-0.834$ e/Å³.

Порошковая рентгенограмма поликристаллического образца I при комнатной температуре (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker (ЦКП ИФ СО РАН), линейный детектор VANTEC, CuK_{α} излучение) совпала с вычисленной из монокристалльных данных, что подтвердило идентичность поликристаллов и исследованного монокристалла.

Графическое представление кристаллической структуры и молекул построено в программе DIAMOND [15]. Структура I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1475273; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Независимая часть ячейки соединения I содержит ион Co^{2+} , два иона $Detba^-$ (A и B) и две молекулы BuOH (рис. 1). Длины связей C—O, C—N, C—C и соответствующие валентные углы в обоих лигандах $Detba^-$ совпали с установленными ранее в других координационных соединениях [16–19]. Торсионные углы C(8)—C(7)—C(9)—C(10) для A и B ионов $Detba^-$ значительно отличаются: $156.7(6)^\circ$ и $0.5(7)^\circ$ соответственно. Поэтому, согласно предложенной ранее классификации [16, 17], ион A является конформером типа (B), ион B конформером типа (A). Подобная ситуация, когда оба конформера присутствуют в одном соединении, наблюдалась ранее [18], однако это является редким случаем. Длины связей Co—O 1.967(4)—2.148(6) Å (табл. 1) в I типичны для комплексов Co(II) [20]. Определена только одна структура комплекса Co(II) с координированными через атомы кислорода молекулами BuOH [3], в которой длины связей Co—O 2.146 Å сопоставимы с полученными нами значениями Co—O(1C) 2.010(5) и Co—O(1D) 2.148(6) Å. Ион Co^{2+} координирован двумя мостиковыми ионами $Detba^-$ (A), одним концевым ионом $Detba^-$ (B) и двумя концевыми молекулами BuOH с образованием полиэдра CoO_5 в форме тригональной бипирамиды. Два мостиковых иона μ_2 - $Detba^-$ объединяют ионы Co^{2+} в биядерный комплекс с замыканием 12-членного цикла. Подобный цикл наблюдался в других родственных соединениях H_2Tba [21].

Таблица 1. Основные длины связей (Å) и углы (град) в структуре I*

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Co–O(2A)	1.967(4)	Co–O(1B)	2.022(5)
Co–O(1A) ^{#1}	2.004(4)	Co–O(1D)	2.148(6)
Co–O(1C)	2.010(5)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(2A)CoO(1A) ^{#1}	133.2 (2)	O(1C)CoO(1B)	96.6 (2)
O(2A)CoO(1C)	119.6 (2)	O(2A)CoO(1D)	85.2 (2)
O(1A) ^{#1} CoO(1C)	103.9 (2)	O(1A) ^{#1} CoO(1D)	82.0 (2)
O(2A)CoO(1B)	88.7 (2)	O(1C)CoO(1D)	84.6 (2)
O(1A) ^{#1} CoO(1B)	103.8 (2)	O(1B)CoO(1D)	17.5 (2)
A		B	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
S(1)–C(2A)	1.654(7)	S(2)–C(2B)	1.677(6)
O(1A)–C(4A)	1.271(7)	O(1B)–C(4B)	1.266(8)
O(2A)–C(6A)	1.272(8)	O(2B)–C(6B)	1.273(8)
N(1A)–C(2A)	1.382(9)	N(1B)–C(2B)	1.380(9)
N(1A)C(6A)	1.409(9)	N(1B)–C(6B)	1.408(8)
N(1A)–C(7A)	1.483(8)	N(1B)–C(7B)	1.481(8)
N(3A)–C(2A)	1.386(8)	N(3B)–C(2B)	1.376(9)
N(3A)–C(4A)	1.391(8)	N(3B)–C(4B)	1.413(8)
N(3A)–C(9A)	1.482(8)	N(3B)–C(9B)	1.473(9)
C(4A)–C(5A)	1.386(8)	C(4B)–C(5B)	1.377(9)
C(5A)–C(6A)	1.359(9)	C(5B)–C(6B)	1.385(9)

* Операция симметрии: ^{#1} $-x + 1, -y, -z + 1$.

Сохранение частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$ молекулы HDetba при 1640 см^{-1} [12] в ИК-спектре I согласуется с неучастием в связывании лиганда Detba⁻ атомов O части карбонильных групп, а появление новой полосы при 1586 см^{-1} подтверждает O-координацию Detba⁻ за счет других карбонильных групп. Наличие полосы при 1161 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{S})$ в ИК-спектрах HDetba и I указывает на то, что атом S не

участвует в координации лиганда и водородных связях (BC). В двух межмолекулярных BC O–H...O (табл. 2) участвуют обе молекулы BuOH и один ион Detba⁻ (B). BC объединяют между собой би-ядерные комплексы в бесконечную цепочку вдоль оси x (рис. 2). В последней можно выделить супрамолекулярные мотивы $R_1^2(6)$ и C(14). Минимальное расстояние между центрами колец

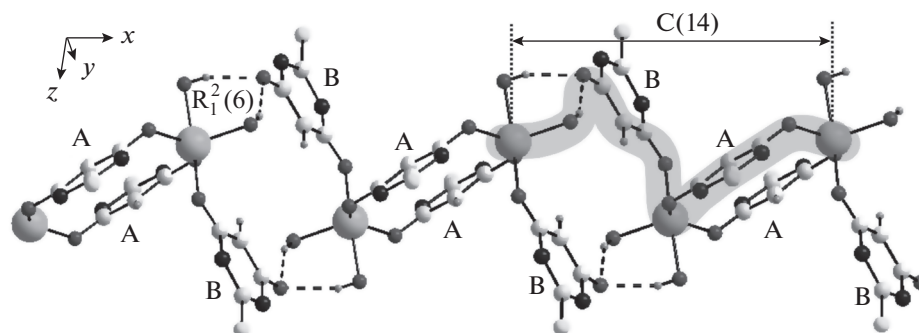
Рис. 2. Водородное связывание в соединении I. Фрагменты $\text{CH}_3\text{--CH}_2$ ионов Detba⁻ и $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ молекул BuOH не показаны.

Таблица 2. Геометрические параметры водородной связи в структуре I*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A
	D–H	H...A	D...A	
O(1C)–H(1C)...O(2B) ^{#1}	0.92(9)	1.68(9)	2.565(6)	163(9)
O(1D)–H(1D)...O(2B) ^{#2}	0.85(9)	1.9(1)	2.724(7)	155(8)

* Операция симметрии: ^{#1} 2 – x, –y, 1 – z; ^{#2} x, 1/2 – y, –1/2 + z.

Detba[–] (5.774(4) Å) указывает на отсутствие π–π-взаимодействия.

Работа выполнена в Сибирском федеральном университете в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на 2014–2016 гг. (проект № 3049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun J., Deng L. // ACS Catalysis. 2016. V. 6. № 1. P. 290.
2. Sha S., Yang H., Li J. et al. // Catal. Commun. 2014. V. 43. P. 146.
3. Chen Q., Lin J.-B., Xue W. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 6. P. 2321.
4. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А. и др. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 3. С. 280.
5. Досон Р.Д., Элиот Д., Элиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. 176 с.
6. Masoud M.S., Khalil E.A., Hindawy A.M. et al. // Spectrochim. Acta. A. 2004. V. 60. № 12. P. 2807.
7. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 265. P. 1.
8. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Lutoshkin M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 5. P. 572.
9. Shu Y., Mikosch A., Winzenberg K.N. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 3895.
10. Razvi M.A.N., Bakry A.H., Afzal S.M. et al. // Mater. Lett. 2015. V. 144. P. 131
11. Ahluwalia V.K., Aggarwal R. // Proc. Nat. Acad. Sci. India. A. 1996. V. 62. № 5. P. 369.
12. Bideau J.P., Huong P.V., Toure S. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 481.
13. Sheldrick G.M. // Acta. Crystallogr. A. 2008. 64. № 1. P. 112.
14. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (Netherlands): Univ. of Utrecht, 2008.
15. Brandenburg K., Berndt M. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT. Postfach 1251.
16. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al. // Polyhedron. 2015. V. 85. P. 493.
17. Molokeev M.S., Golovnev N.N., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // Polyhedron. 2015. V. 98. P. 113.
18. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. // Zh. Strukt. Khim. 2016. V. 57. № 1. P. 193.
19. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Golovneva I.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 5. P. 300.
20. Cambridge Structural Database. Version 5.36. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2014.
21. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. № 23. P. 4119.