

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПСЕВДОМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНОВ

### *bis*(ДИАНИЛИНГЛИОКСИМАТО)КОБАЛЬТА(III)

© 2022 г. Д. Уреке<sup>1</sup>, И. Булхак<sup>1</sup>, С. Шова<sup>1</sup>, П. Боурош<sup>1, 2</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

<sup>2</sup>Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

\*e-mail: pavlina.bourosh@ifm.md

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 21.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

На основе хлорида кобальта(II) шестиводного, дианилинглиоксима (DAnH<sub>2</sub>) и разных пиридил-лигандов (L) получены четыре координационных соединения, одно из них в двух полиморфных формах, с формулами [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]Cl · 2Dmf (I), [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]Cl · H<sub>2</sub>O (II), [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]Cl (III и IV) и [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]Cl (V) (L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> – 3- и 4-метилпиридин соответственно, L<sup>3</sup> – этиловый эфир никотиновой кислоты и L<sup>4</sup> – N,N-диэтилникотинамид). Реакция проходила при окислении кислородом воздуха метанольного раствора содержащего CoCl<sub>2</sub> · DAnH<sub>2</sub> : L в молярном соотношении 1 : 2 : 2. Состав и структура этих соединений определены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА (CIF files CCDC № 2122240–2122244 соответственно). Соединения I–V ионные и образованы центросимметричными комплексными катионами [Co(DAnH)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и анионами Cl<sup>–</sup>. Моноядерные комплексные катионы с координационным узлом CoN<sub>6</sub> имеют октаэдрическое строение. Два монодепротонированных лиганда DAnH<sup>–</sup> координируются к иону металла по бидентатно-хелатному типу и связаны между собой двумя водородными связями O–H…O, а дополняют координационный полиэдр центрального атома два лиганда L. Компоненты в кристаллах объединены в основном межмолекулярными водородными связями.

**Ключевые слова:** комплексы кобальта(III), дианилинглиоксим, производные пиридина, ИК-спектры, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X2206007X

Начало исследований диоксиматов переходных металлов связано с первыми работами Л.А. Чугаева [1, 2]. Показано, что комплексные соединения с различными диоксимами и диоксиматами можно использовать как в неорганической, органической и аналитической химии, так и в био-, медицинской и промышленной химии [3–10]. В последние десятилетия велись исследования, связанные с использованием этих соединений для получения водорода из воды с помощью видимого света [11], при этом первоначально на основе электрокаталитического метода [12, 13], а потом и фотохимическим способом [14, 15]. Подавляющее большинство исследований связаны с симметричными диоксимидами/диоксиматами [3], хотя есть работы, посвященные асимметричным диоксимидам [16–18]. В последнее время большое внимание уделяется полиядерным комплексам металлов не только благодаря их роли в определенных биологических системах, а также потенциального использования в качестве многоэлектронных окислительно-восстановительных катализаторов [19].

Хотя в основном биядерные и триядерные комплексы с этими лигандами получены способом координации через оксимный атом кислорода [20–22]. При этом получить полиядерные комплексы на основе диоксимумов можно с использованием дополнительных мостиковых лигандов [23–27], а также модифицированием диоксимумов, конденсируя их с различными органическими молекулами, содержащими дополнительные донорные центры [28, 29].

Исключительная стабильность и уникальные электронные свойства *bis*-диоксиматов можно объяснить их структурой, которая стабилизируется внутримолекулярными водородными связями, приводящими к образованию псевдомакроциклов [30–32].

Ранее мы получили комплексы Ni(II), Zn(II) Mn(II) [27, 28] с дианилинглиоксимом. В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия солей кобальта с этим модифицированным диоксимом и различными дополнительными

ными органическими лигандами на основе производных пиридина. При этом в качестве дополнительных лигандов использованы такие производные пиридина, как 3-,4-метилпиридин ( $L^1$ ,  $L^2$  соответственно), этиловый эфир никотиновой кислоты ( $L^3$ ) и N,N-диэтилникотинамид ( $L^4$ ), которые привели к образованию четырех соединений, одно из которых – в виде двух полиморфов, кристаллизованных в пространственных группах различных сингоний:  $[Co(DAnH)_2(L^1)_2]Cl \cdot 2Dmf$  (I),  $[Co(DAnH)_2(L^2)_2]Cl \cdot H_2O$  (II),  $[Co(DAnH)_2(L^3)_2]Cl$  (III и IV) и  $[Co(DAnH)_2(L^4)_2]Cl$  (V).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители марки “х. ч.” без дополнительной очистки. Дианилинглиоксим получали конденсацией дихлорглиоксима с анилином по методике [33].

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^1)_2]Cl \cdot 2Dmf$  (I).** Дианилинглиоксим массой 0.54 г (0.2 моль) растворяли в 20 мл Dmf (раствор 1). Гексагидрат хлорида кобальта(II) массой 0.24 г (0.1 моль) растворяли в 20 мл метанола (раствор 2). При постоянном перемешивании оба раствора смешивали, в результате реакционная смесь приобретала красный цвет. Через 10 мин добавляли 0.2 мл (0.2 моль)  $\gamma$ -пиколина, при этом цвет реакционной смеси менялся на темно-коричневый. Затем в течение 2 ч через раствор пропускали воздух для окисления кобальта. Раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Через 20 сут в растворе образовывались темно-коричневые кубические кристаллы, пригодные для РСА. Выход 0.41 г (~43%).

Найдено, %: C 57.20; H 5.66; N 17.43; Co 6.09.

Для  $C_{46}H_{54}N_{12}O_6ClCo$

вычислено, %: C 57.23; H 5.64; N 17.41; Co 6.10.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3391 с.ш, 3226 с, 3198 с, 3147 с, 3095 с, 3020 с, 2956 с, 2936 пл, 1654 о.с, 1608 пл, 1595 пл, 1572 о.с, 1522 с, 1494 с, 1455 пл, 1445 с, 1418 с, 1390 с, 1355 о.сл, 1316 с, 1291 о.сл, 1248 с, 1227 с, 1178 сл, 1156 о.сл, 1103 с, 1084 с, 1059 с, 1029 пл, 1001 сл, 979 о.сл, 950 сл, 915 с, 892 о.сл, 883 о.сл, 853 о.сл, 842 о.сл, 825 сл, 803 с, 747 с, 698 сл, 686 с, 662 с, 620 с, 535 с, 489 с, 419 сл.

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^2)_2]Cl \cdot H_2O$  (II)** выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием  $\beta$ -пиколина вместо  $\gamma$ -пиколина. Через 16 сут образовывались темно-коричневые кристаллы

кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.38 г (~45%).

Найдено, %: C 56.75; H 5.17; N 16.57; Co 6.95.

Для  $C_{40}H_{42}N_{10}O_5ClCo$

вычислено, %: C 57.38; H 5.06; N 16.73; Co 7.04.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3360 с, 3220 с, s, 3143 сл, 3083 с, 2996 с, 2952 с, 1657 пл, 1639 с, 1617 оч.с, 1570 оч.с, 1508 с, 1494 оч.с, 1441 с, 1380 с, 1345 сл, 1310 с, 1244 с, 1229 с, 1214 с, 1081 пл, 1066 с, 1033 с, 1001 с, 973 оч.сл, 953 оч.сл, 936 оч.сл, 916 сл, 887 оч.сл, 812 с, 787 пл, 749 с, 720 сл, 691 с, 511–500 сл.шир.

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^3)_2]Cl$  (III)** выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием этилового эфира никотиновой кислоты вместо  $\gamma$ -пиколина и без использования Dmf. Через 12 сут образовывались темно-коричневые кристаллы кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.43 г (~46%).

Найдено, %: C 56.47; H 4.81; N 14.91; Co 6.28.

Для  $C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$

вычислено, %: C 56.50; H 4.74; N 14.98; Co 6.30.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3242 с, 3200 с, 3147 с, 3090 с, 3008 с, 2960 с, 1716 с, 1613 пл, 1571 о.с, 1526 с, 1492 о.с, 1445 с, 1391 сл, 1367 с, 1337 с, 1313 пл, 1287 о.с, 1246 пл, 1227 с, 1175 с, 1133 с, 1119 с, 1083 с, 1059 с, 1010 с, 949 с, 918 с, 891 с, 858 с, 824 сл, 804 сл, 791 сл, 742 о.с, 708 сл, 686 с, 660 сл, 625 с, 581 сл, 569 сл, 538 с, 490 с, 427 о.сл.

**Синтез  $[Co(DAnH)_2(L^3)_2]Cl$  (IV)** выполняли по методике, аналогичной для III, используя тригидрат тиоцианата кобальта(II) вместо хлорида кобальта(II). При перемешивании смеси образовывался коричневый осадок, который исчезал при добавлении 3 капель HCl (конц.). Полученный раствор отфильтровывали и медленно испаряли на воздухе. Через 13 сут образовывались темно-коричневые кристаллы кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.38 г (~41%).

Найдено, %: C 56.58; H 4.83; N 14.99; Co 6.31.

Для  $C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$

вычислено, %: C 56.50; H 4.74; N 14.98; Co 6.30.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3241 с, 3200 с, 3146 с, 3090 с, 3007 с, 2962 с, 1717 оч.с, 1614 с, 1574 о.с, 1528 с, 1492 с, 1445 с, 1392 сл, 1367 с, 1337 с, 1326 о.сл, 1285 оч, 1247 с, 1227 с, 1195 сл, 1174 с, 1132 с, 1116 с, 1086 с, 1059 с, 1042 с, 1025 с, 1010 с, 950 с, 918 с, 891 с, 882 о.сл, 856 с, 838 о.сл, 824 сл, 804 сл, 790 сл, 741 о.с, 686 с, 659 сл,

625 ср, 581 сл, 536 ср, 514 сл, 490 ср, 441 о.сл, 427 о.сл, 415 о.сл.

**Синтез**  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^4)_2]\text{Cl}$  (V) выполняли по методике, аналогичной для III, с использованием N,N-диэтилникотинамида (никетамида) вместо этилового эфира никотиновой кислоты. Через 10 сут образовывались темно-коричневые кристаллы кубической формы, пригодные для РСА. Выход 0.44 г (~44%).

Найдено, %: С 58.29; Н 5.61; N 16.95; Со 5.97.

Для  $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{ClCo}$

вычислено, %: С 58.27; Н 5.50; N 16.99; Со 5.96.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412 ср.ш, 3230 ср, 3190 ср, 3134 ср, 3086 ср, 3059 сл, 2987 с, 2948 ср, 1634 о.с, 1609 о.с, 1591 о.с, 1571 о.с, 1523 ср, 1491 с, 1471 с, 1454 пл, 1439 о.с, 1430 ср, 1383 ср, 1363 ср, 1347 ср, 1314 ср, 1291 ср, 1240 ср, 1220 ср, 1203 пл, 1189 пл, 1174 пл, 1109 ср, 1081 ср, 1058 ср, 1041 ср, 1031 ср, 983 о.сл, 959 сл, 940 пл, 932 сл, 913 сл, 877 ср, 823 ср, 786 сл, 762 сл, 753 с, 728 ср, 710 ср, 693 с, 659 сл, 618 сл, 598 сл, 577 сл, 562 сл, 526 ср, 487 ср.

Состав соединений I–V устанавливали на основе элементного анализа и ИК-спектроскопии, строение – на основе РСА на монокристаллах. ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  и АТР в области 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ .

**РСА.** Экспериментальные данные получены при низкой температуре для I и II, для остальных – при комнатной температуре на дифрактометрах Xcalibur E (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор и  $\omega$  сканирование). Параметры элементарных ячеек уточнены с учетом полным массивом экспериментальных данных. Кристаллические структуры решены прямыми методами и уточнены МНК в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [34]. Соединение II кристаллизуется в виде двублочного немероздрического двойника, компоненты которого были определены в процессе интегрирования данных по программе CrysAlis и уточнены используя процедуру HKLF 5 в программе SHELXL. Позиции атомов водорода частично рассчитаны геометрически, частично определены их Фурье-синтезы и уточнены изотропно в модели “жесткого тела”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для I–V приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры для I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2122240–2122244 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии солей кобальта(II) с дианилинглиоксимом и различными дополнительными производными пиридина в воздушной среде получены четыре новых соединения, одно из которых – в виде двух полиморфов, кристаллизованных в пространственных группах различных сингоний. В результате определена кристаллическая структура для пяти соединений:  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^1)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{Dmf}$  (I),  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^2)_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II),  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^3)_2]\text{Cl}$  (III и IV) и  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2(\text{L}^4)_2]\text{Cl}$  (V). Все полученные соединения ионные, образованные в основном комплексными катионами  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2\text{L}_2]^+$  и анионами  $\text{Cl}^-$ , при этом только в I и II обнаружены кристаллизационные молекулы.

В ИК-спектрах рассматриваемых соединений много общих полос поглощения, так как все описанные вещества содержат близкий по составу и структуре комплексный катион  $[\text{Co}(\text{DAnH})_2\text{L}_2]^+$  (L = 3-, 4-метилпиридин, этиловый эфир никотиновой кислоты или N,N-диэтилникотинамид). Координационные полиэдры Co(III) во всех соединениях имеют октаэдрическое строение, и отличия контура спектров связаны в основном с природой аксиальных лигандов, а также присутствием в их составах кристаллизационных молекул диметилформамида (I) или воды (II). В области 3400–2700  $\text{cm}^{-1}$  проявляется общая группа полос поглощения (~3242, ~3200, ~3146, ~3090, ~3008 и ~2960  $\text{cm}^{-1}$ ), которые относятся к разным типам валентных колебаний C–H (ароматических колец, метильных и этильных групп), к валентным колебаниям  $\nu(\text{NH})$  диоксима, а также к возможным обортонам некоторых колебаний. В спектрах этих соединений проявляется одна из самых интенсивных полос поглощения спектра, широкая сложная полоса в интервале 1615–1550  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре дианилинглиоксима при 1595  $\text{cm}^{-1}$ , содержащая и колебания  $\delta(\text{NH})$ . Компоненты этой сложной полосы хорошо разделяются в спектре комплекса V при 1609, 1591 и 1571  $\text{cm}^{-1}$ . Отдельная полоса при 1634  $\text{cm}^{-1}$  относится к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  оксимных лигандов [35]. Полосы при 1609 и 1591  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к колебаниям ароматического кольца [35, 36], а полосу при 1571  $\text{cm}^{-1}$  – к колебаниям  $\delta(\text{NH})$  [36]. Колебаниям  $\delta_{\text{пл}}(\text{C}-\text{H})$  бензольных колец 1-замещенных (пять смежных незамещенных атомов) проявляются тремя полосами в интервалах 1181–1174, 1103–1089 и 1084–1001  $\text{cm}^{-1}$ , а колебания  $\delta_{\text{нелл}}(\text{C}-\text{H})$  – в виде двух очень интенсивных полос поглощения в интервалах 753–742 и 693–686  $\text{cm}^{-1}$  [37]. Полосы в интервалах 538–511 и 487–419  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к колебаниям  $\nu(\text{Co}-\text{N})$  [7].

Спектр комплекса I отличается от спектров остальных соединений, так как I содержит как

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения структуры I–V

Параметры	Значение				
	I	II	III	IV	V
Эмпирическая формула	$C_{46}H_{54}N_{12}O_6ClCo$	$C_{40}H_{42}N_{10}O_5ClCo$	$C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$	$C_{44}H_{44}N_{10}O_8ClCo$	$C_{48}H_{54}N_{12}O_6ClCo$
<i>M</i>	965.39	837.21	935.27	935.27	989.41
Температура, К	160.2(5)	160.0(1)	293(2)	293(2)	293(2)
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Тригональная	Моноклиная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$I2/c$	$R\bar{3}$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	9.2438(13)	11.9552(8)	13.0432(6)	23.2162(12)	9.0962(5)
<i>b</i> , Å	10.9459(15)	9.1175(5)	16.0285(8)	23.2162(12)	12.6758(9)
<i>c</i> , Å	12.2358(17)	18.9469(14)	22.7795(12)	21.2789(12)	20.5932(14)
$\alpha$ , град	95.622(11)	90	90	90	90
$\beta$ , град	105.473(12)	105.503(8)	102.944(5)	90	91.417(5)
$\gamma$ , град	102.045(12)	90	90	120	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1151.3(3)	1990.1(2)	4641.4(4)	9932.6(12)	2373.7(3)
<i>Z</i>	1	2	4	9	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.392	1.397	1.338	1.407	1.384
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.493	0.556	0.489	0.514	0.481
<i>F</i> (000)	506	872	1944	4374	1036
Размеры кристалла, мм	$0.25 \times 0.22 \times 0.08$	$0.20 \times 0.12 \times 0.05$	$0.20 \times 0.17 \times 0.08$	$0.26 \times 0.22 \times 0.10$	$0.50 \times 0.08 \times 0.05$
Область $\theta$ , град	1.75–25.50	2.23–25.03	2.98–25.05	2.87–25.24	3.34–25.24
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 19$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-13 \leq l \leq 14$	$-14 \leq h \leq 14$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-21 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 15$ , $-18 \leq k \leq 19$ , $-27 \leq l \leq 24$	$-18 \leq h \leq 27$ , $-24 \leq k \leq 23$ , $-16 \leq l \leq 25$	$-7 \leq h \leq 10$ , $-15 \leq k \leq 9$ , $-24 \leq l \leq 44$
Число измеренных/независимых рефлексов ( $R_{int}$ )	9967/4283 (0.0408)	3443/3443	8067/4081(0.0622)	6835/3995(0.0551)	8569/4266(0.0415)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3634	2510	2194	2034	2824
Заполнение, %	100.0 ( $\theta = 25.24^\circ$ )	98.7 ( $\theta = 25.03^\circ$ )	99.5 ( $\theta = 25.05^\circ$ )	99.6 ( $\theta = 25.24^\circ$ )	99.3 ( $\theta = 25.05^\circ$ )
Число уточняемых параметров	290	262	292	289	312
GOOF	1.005	1.001	1.002	1.001	1.005
<i>R</i> факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0533$ , $wR_2 = 0.1344$	$R_1 = 0.0536$ , $wR_2 = 0.1135$	$R_1 = 0.0704$ , $wR_2 = 0.1147$	$R_1 = 0.0745$ , $wR_2 = 0.1149$	$R_1 = 0.0566$ , $wR_2 = 0.1108$
<i>R</i> факторы (по всему массиву)	$R_1 = 0.0635$ , $wR_2 = 0.1443$	$R_1 = 0.0849$ , $wR_2 = 0.1274$	$R_1 = 0.1440$ , $wR_2 = 0.1370$	$R_1 = 0.1544$ , $wR_2 = 0.1393$	$R_1 = 0.0962$ , $wR_2 = 0.1286$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.625/–0.479	0.520/–0.560	0.459/–0.311	0.561/–0.396	0.508/–0.322

**Таблица 2.** Межатомные расстояния (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в координационных полиэдрах структуры I–V\*

Связь	<i>d</i> , Å				
	I	II	III	IV	V
Co(1)–N(1)	1.895(2)	1.905(3)	1.895(3)	1.894(3)	1.893(2)
Co(1)–N(2)	1.909(2)	1.892(3)	1.896(3)	1.901(3)	1.902(2)
Co(1)–N(5)	1.967(2)	1.967(3)	1.961(3)	1.977(4)	1.972(3)
Угол	$\omega$ , град				
	I	II	III	IV	V
N(1)Co(1)N(2)	81.52(9)	81.7(1)	81.5(1)	81.8(2)	81.38(10)
N(1)Co(1)N(5)	91.25(9)	89.6(1)	89.3(1)	90.6(1)	90.41(11)
N(1)Co(1)N(2) <sup>#1</sup>	98.48(9)	98.3(1)	98.5(1)	98.2(2)	98.62(10)
N(1)Co(1)N(5) <sup>#1</sup>	88.75(9)	90.4(1)	90.7(2)	89.4(2)	89.59(11)
N(2)Co(1)N(5)	91.06(9)	89.7(1)	90.1(1)	90.4(2)	89.57(11)
N(2)Co(1)N(5) <sup>#1</sup>	88.94(9)	90.3(1)	89.9(1)	89.6(2)	90.43(11)

Коды симметрии: <sup>#1</sup>  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$  (I, II, III); <sup>#1</sup>  $-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$  (IV); <sup>#1</sup>  $-x + 2, -y, -z + 1$  (V).

4-метилпиридин ( $\gamma$ -пиколин) в качестве координированного лиганда по аксиальной координате в координационном полиэдре металла, так и кристаллизационные молекулы диметилформамида. В результате в спектре I наблюдаются сильная полоса при 1654 см<sup>-1</sup>, обусловленная колебаниями  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и полосы поглощения при 2960, 1455 и 1390 см<sup>-1</sup>, соответствующие  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  и  $\delta_s(\text{CH}_3)$  соответственно [37]. В спектре I наблюдается полоса поглощения при 1418 см<sup>-1</sup>, которая соответствует колебаниям  $\delta_s(\text{N}-\text{CH}_3)$  и отличается от колебаний  $\text{CH}_3$ -группы, связанной с другими атомами (C, O, P, S) [35]. Также присутствует полоса поглощения при 803 см<sup>-1</sup>, характерная колебаниям  $\delta_{\text{нелл}}(\text{C}-\text{H})$  для 4-замещенных производных пиридина (2 смежных незамещенных атома водорода) [37]. Полоса поглощения при 1316 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{N})$  в амида [38]. Следует отметить тот факт, что при тщательном промыванием метанолом комплекса I после синтеза и его высушиванием при температуре 60°C, полосы, характерные для диметилформамида, не наблюдаются.

Соединение II содержит в своем составе, помимо дианилинглиоксим-3-метилпиридина ( $\beta$ -пиколин), кристаллизационные молекулы воды, поэтому в ИК-спектре проявляются полосы поглощения при 3360 и 1617 см<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{OH})$  соответственно, а также полосы при 2952, 1465 и 1380 см<sup>-1</sup>, характерные колебаниям  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  и  $\delta_s(\text{CH}_3)$  в 3-метилпиридине соответственно. В спектре проявляются также сильные полосы поглощения при 812 и 749 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям  $\delta_{\text{нелл}}(\text{CH})$  для ароматического кольца в 3-замещенных про-

изводных пиридина: для изолированного незамещенного атома водорода и для трех смежных незамещенных атомов водорода соответственно [35].

Соединения III и IV имеют одинаковую молекулярную структуру, поэтому и ИК-спектры практически идентичны. Колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$  этилового эфира никотиновой кислоты проявляется в виде сильной полосы при 1716 см<sup>-1</sup>, а  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  – в виде еще более сильной полосы при 1287 см<sup>-1</sup> и полосы при 1119 см<sup>-1</sup> [35, 37]. Колебания  $\delta_{\text{нелл}}(\text{C}-\text{H})$  гетероциклического кольца проявляются при 891 см<sup>-1</sup> для одиночного атома водорода и при 804 см<sup>-1</sup> для трех смежных незамещенных атомов водорода.

Соединение V содержит в своем составе N,N-диэтилникотинамид, который проявляется в ИК-спектре характерными полосами поглощения (см<sup>-1</sup>): 1634  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1471  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ , 1383  $\delta_s(\text{CH}_3)$ , 1314  $\nu(\text{C}-\text{N})$  [36]. Наблюдаются также полосы поглощения при 877 и 823 см<sup>-1</sup>, характерные колебаниям  $\delta_{as}(\text{C}-\text{H})$  для трех смежных незамещенных атомов водорода и для изолированного незамещенного атома водорода соответственно [37].

Соединение I кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{1}$  триклинной сингонии, соединения II, III и V – в пространственных группах моноклинной сингонии, а IV – в  $R\bar{3}$  (табл. 1). Координационный полиэдр атома кобальта во всех centrosymmetric комплексных катионах I–V представляет собой октаэдр, образованный донорными атомами N<sub>6</sub>; четыре атома азота принадлежат двум копланарным бидентатным диоксимат-моноанионам, расположенным в эк-

Таблица 3. Геометрические параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей в структуре I–V

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атомов A
	(D–H)	(H...A)	(D...A)		
I					
N(3)–H...Cl(1)	0.88	2.62	3.112(2)	117	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.88	2.38	3.157(2)	147	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	0.84	1.71	2.521(3)	160	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(3)–H...O(2)	0.95	2.55	3.224(3)	128	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(7)–H...O(2)	0.95	2.52	3.257(3)	135	$x, y, z$
C(26)–H...N(2)	0.95	2.68	3.200(3)	115	$x, y, z$
C(2D)–H(2)...Cl(1)	0.98	2.91	3.818(4)	154	$x, y + 1, z$
C(2D)–H...O(1)	0.98	2.50	3.351(5)	145	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(5D)–H...Cl(1)	0.98	2.84	3.569(8)	132	$x, y + 1, z$
II					
N(3)–H...Cl(1)	0.88	2.43	3.241(4)	153	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.88	2.34	3.205(3)	170	$x, y, z$
C(3)–H...O(1)	0.95	2.54	3.218(5)	129	$x, y, z$
C(3)–H...O(2)	0.95	2.57	3.277(5)	132	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(7)–H...O(2)	0.95	2.52	3.222(5)	130	$x, y, z$
O(1w)–H(1)...O(1)	0.87	2.35	3.033(3)	136	$x, y, z$
III					
N(3)–H...Cl(1)	0.86	2.36	3.212(4)	174	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.86	2.33	3.179(4)	168	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	1.05	1.47	2.498(4)	166	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(3)–H...O(2)	0.93	2.49	3.187(5)	132	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
C(7)–H...O(1)	0.93	2.57	3.259(6)	131	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
IV					
N(3)–H...Cl(1)	0.67	2.62	3.213(4)	149	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.87	2.66	3.267(4)	128	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	1.13	1.38	2.490(4)	166	$-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$
C(3)–H...O(2)	0.93	2.54	3.217(6)	130	$-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$
C(7)–H...O(1)	0.93	2.59	3.231(6)	127	$-x + 5/3, -y + 4/3, -z + 4/3$
C(7)–H...O(2)	0.93	2.58	3.297(6)	134	$x, y, z$
C(10)–H...Cl(3)	0.96	2.94	3.815(11)	152	$x, y, z$
C(10)–H...Cl(4)	0.96	2.86	3.745(9)	155	$x, y, z$
C(22)–H...Cl(4)	0.93	2.93	3.69(7)	141	$x - 2/3, y - 1/3, -z + 1/3$
V					
N(3)–H...Cl(1)	0.86	2.44	3.286(3)	170	$x, y, z$
N(4)–H...Cl(1)	0.86	2.24	3.100(3)	173	$x, y, z$
O(1)–H...O(2)	0.85	1.65	2.481(3)	164	$-x + 2, -y, -z + 1$
C(3)–H...O(2)	0.93	2.44	3.183(4)	137	$-x + 2, -y, -z + 1$
C(7)–H...O(2)	0.93	2.48	3.230(4)	137	$x, y, z$
C(10)–H...O(1)	0.96	2.64	3.254(4)	122	$-x + 5/2, y - 1/2, -z + 1/2$

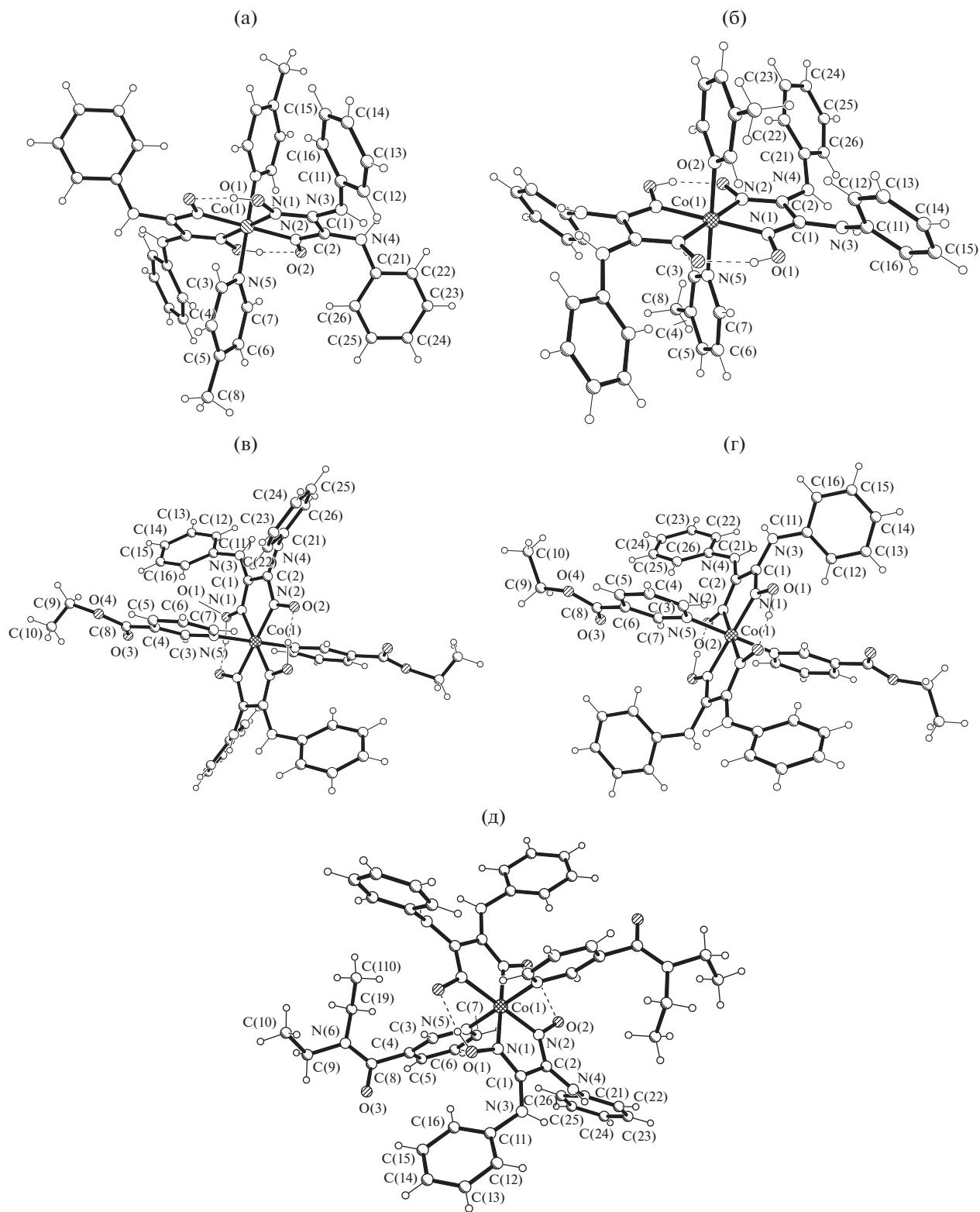
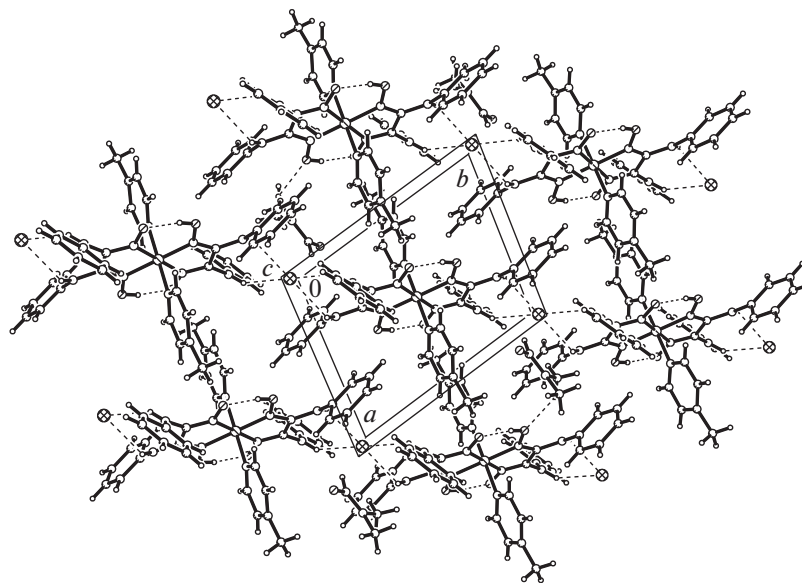


Рис. 1. Структура комплексных катионов в I–V с нотацией кристаллографически независимых атомов (а–д).

ваториальной плоскости, а два — производным пиридина, находящимся в *транс*-аксиальных позициях (рис. 1а–1д). Копланарное расположение

центральных фрагментов хелатных лигандов и металлического центра поддерживается парой сильных внутримолекулярных водородных свя-



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической структуры I с цепочками из чередующихся комплексных катионов Co(III) и хлорид-анионов и связанными с ними молекулами Dmf.

зей (BC) O(1)–H $\cdots$ O(2) (табл. 3). В результате, вокруг металла образуются псевдомакроциклы из 14 атомов с четырьмя чередующимися пятичленными хелатными и шестичленными циклами, стабилизированными H-связями. Межатомные расстояния в координационных полиэдрах металла Co–N<sub>oxime</sub> 1.892(4)–1.909(9), Co–N<sub>py</sub> 1.958(3)–1.973(3) Å (табл. 2) согласуются с данными для структур подобных соединений [39–48]. Структура комплексного катиона чаще стабилизирована дополнительно слабыми внутримолекулярными BC C–H $\cdots$ O, в которых как донор задействованы атомы C(3) или C(7) пиридиновых фрагментов, а как акцепторы O(1) или O(2) оксимных (табл. 3). В I можно отметить слабую внутримолекулярную BC C–H $\cdots$ O между фенильными кольцами и оксимными атомами кислорода. При этом ароматические фрагменты объемных диоксиматных лигандов имеют различное расположение друг относительно друга: если в II, IV и V угол между соответствующими плоскостями равен 62.3°, 70.9° и 63.1°, то в I и III значения этих углов – 101.8° и 128.1° соответственно.

В I–V комплексные катионы и анионы объединены BC N–H $\cdots$ Cl, образованными донорными NH-группами органических лигандов с внешними хлорид-анионами, при этом если в структурах I–III и V можно выделить цепочки из чередующихся компонентов, то в IV – слои (рис. 2–6). Поскольку координированные лиганды в I–V не так богаты функциональными группами, способными образовывать сильные межмолекулярные BC, в этих кристаллах, кроме N–H $\cdots$ Cl, были обнаружены лишь различные слабые взаимодействия. В II цепочки объединены в слои слабыми  $\pi\cdots\pi$ -взаимо-

действиями между параллельными ароматическими кольцами соседних комплексных катионов (расстояния центроид $\cdots$ центроид равны 3.910 Å) (рис. 3), а в III слабые  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия стабилизируют цепочки (расстояния центроид $\cdots$ центроид равны 4.325 Å, а угол между плоскостями соответствующих ароматических колец равен 6.1°). При этом в IV комплексные катионы и анионы дополнительно объединены слабыми BC C–H $\cdots$ Cl (табл. 3), а C–H $\cdots$ O между комплексными катионами в V объединяют цепочки из чередующихся катионов и анионов в слой (рис. 6). Упаковка компонентов в I выявила для молекул Dmf те же слабые BC C–H $\cdots$ O и C–H $\cdots$ Cl, а в II внешнесферные молекулы воды объединены с основными компонентами BC O(w)–H $\cdots$ O.

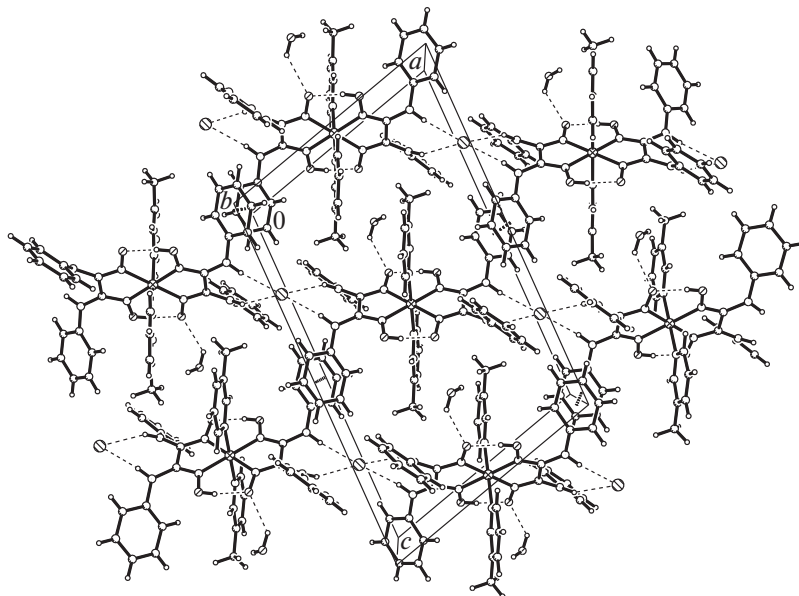
В кристаллах компоненты хорошо упакованы, при этом только в I при удалении молекул Dmf объем пустот занимает 23.5% от общего объема элементарной ячейки, в II при удалении молекул воды объем пустот равен 7.2%, а в III–V, соединений не содержащих кристаллизационных молекул, – в интервале от 0–6.0%.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

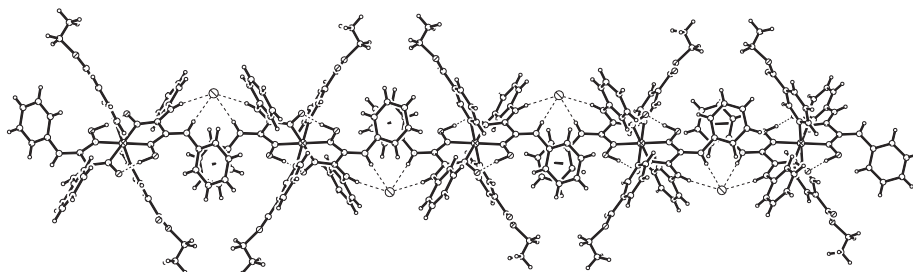
## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.28 “Разработка новых многофункциональных материалов и эффективных технологий для сельского хозяйства, медицины, техники и система образования на основе металло-комплексов s- и d-металлов с полидентатными лигандами” и 20.80009.5007.15 “Применение принципов ин-

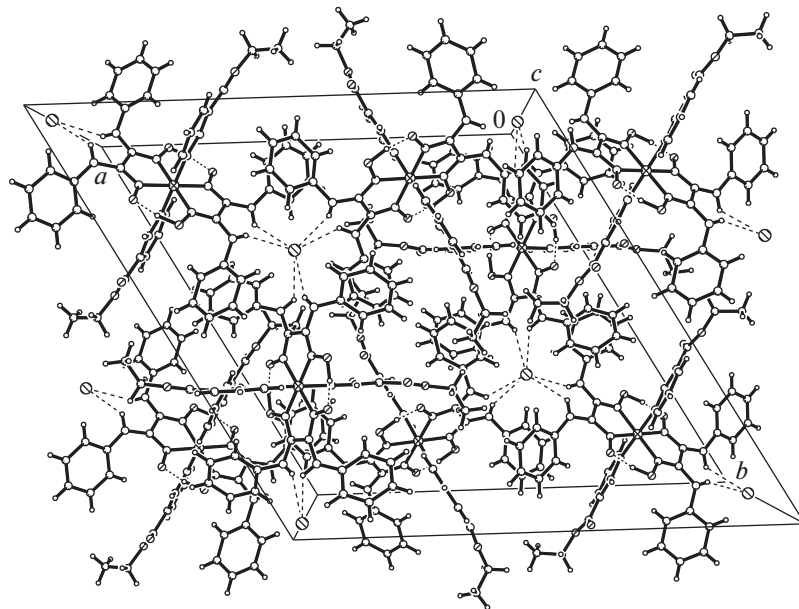




**Рис. 3.** Объединение в слой цепочек из чередующихся комплексных катионов  $\text{Co(III)}$  и анионов в II и расположенные в пустотах кристаллизационные молекулы воды.



**Рис. 4.** Формирование цепочек из чередующихся комплексных катионов и анионов хлорида в III, стабилизированных слабыми  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиями.



**Рис. 5.** Формирование слоя из комплексных катионов  $\text{Co(III)}$  и анионов хлорида в IV.

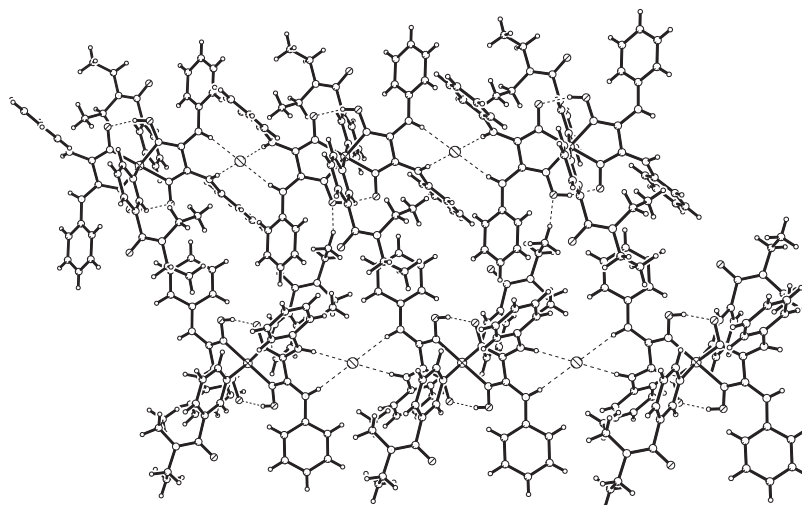


Рис. 6. Формирование слоя из цепочек с чередующимися комплексными катионами  $\text{Co(III)}$  и анионами хлорида в V.

женерии кристаллов и рентгеновской кристаллографии для дизайна и получения кристаллических гибридных органических/неорганических материалов с перспективными физическими и биоактивными функциями” Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугаев Л.А. // Журн. рус. физ.-хим. общества. 1905. Т. 37. № 2. С. 243.
2. Чугаев Л.А. // Z. Anorg. Chem. 1905. V. 46. P. 144.
3. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 380.
4. Чугаев Л.А. // Избранные труды. Т. 1 / Под ред. Черняева И.И. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 636.
5. Аблов А.В., Симонов Ю.А., Малиновский С.Т. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 605.
6. Brescian-Pahor N., Farcolin M., Marzilli L.G. et al. // Coord. Chem. Rev. 1985. V. 63. P. 1.
7. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Чилочи А.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. №11. С. 669 (Bourosh P.N., Coropceanu E.B., Ciloci A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 11. P. 777).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841311002X>
8. Kantekin H., Bakaray A., Biyiklioglu Z., Kilicaslan M.B. // Transition Met. Chem. 2008. V. 33. P. 161.
9. Kurtoglu M., Purtas F., Toroglu S. // Transition Met. Chem. 2008. V. 33. P. 705.
10. Pingwu D., Schneider J., Luo G. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 4952.
11. Hu X.L., Cossairt B.M., Brunshwig B.S. et al. // Chem. Commun. 2005. P. 4723.
12. Baffert C., Artero V., Fontecave M. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1817.
13. Probst B., Kolano C., Hamm P., Alberto R. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 1836.
14. Fihri A., Artero V., Razavet M. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 564.
15. Du P.W., Knowles K., Eisenberg R. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 12576.
16. Szilagyı I.M., Deak A., Varhelyi Jr. C. // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 2185.
17. Малиновский С.Т., Болога О.А., Коропчану Э.Б. и др. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 5. С. 363 (Malinovskii S.T., Bologa O.A., Koropceanu E.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 5. P. 339).  
<https://doi.org/10.1023/B:RUCCO.0000026004.00556.10>
18. Yanase Y., Yoshimura H., Kinoshita S. et al. // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 36.
19. Gok Y., Kantekin H., Degirmencioglu I. // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 2047.
20. Симонов Ю.А., Заводник В.Е., Шкурпело А.И., Болога О.А. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 2. С. 99 (Simonov Yu.A., Zavodnik V.E., Shkurpelo A.I., Bologa O.A. // J. Struct. Chem. 1985. V. 26. № 2. P. 229).
21. Симонов Ю.А., Малиновский С.Т., Болога О.А. и др. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 4. С. 682 (Simonov Yu.A., Malinovskii S.T., Bologa O.A. et al. // Crystallogr. Rep. 1983. V. 28. № 4. P. 682).
22. Cullen W.R., Dolphin D., Einstein F.W.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6898.
23. Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 814.
24. Coropceanu E.B., Croitor L., Gdaniec M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 2151.
25. Vijaikanth V., Gupta B.D., Mandal D., Shekhar S. // Organometal. 2005. V. 24. P. 4454.
26. Kumar S., Seidel R.W. // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 27. P. 1.
27. Уреке Д., Булхак И., Рижка А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 12. С. 720 (Ureche D., Bulhac I., Rija A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 12. P. 843).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841912008X>
28. Уреке Д., Рижка А., Булхак И. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1633 (Ureche D., Rija A.,

- Bulhac I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1838).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120189>
29. *Xie L.S., Park S.S., Chmielewski M.J. et al.* // Angew. Chem. Int. 2020. V. 59. P. 19623.
30. *Gurol I., Ahsen V., Bekaroglu O.* // Dalton Trans. 1992. P. 2283.
31. *Cocu M., Bulhac I., Coropceanu E. et al.* // J. Mol. Struct. 2014. V. 1063. P. 274.
32. *Bourosh P.N., Coropceanu E.B., Rija A.P. et al.* // J. Mol. Struct. 2011. V. 998. P. 198.
33. *Rija A., Bulhac I., Coropceanu E. et al.* // Chem. J. Mold. 2011. V. 6. № 2. P. 73.  
[https://doi.org/10.19261/cjm.2011.06\(2\).16](https://doi.org/10.19261/cjm.2011.06(2).16)
34. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. 64. № 1. P. 112.
35. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
36. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Пентина Ю.А. М.: ИЛ, 1963. 592 с.
37. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1965. 216 с.
38. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
39. *Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Десятник А.А. и др.* // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 10. С. 761 (*Bourosh P.N., Koropchanu E.B., Desyatnik A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 10. P. 751).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328409100078>
40. *Булхак И.И., Боурош П.Н., Шолмеер Д. и др.* // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 5. С. 358 (*Bulhac I.I., Bouroush P.N., Schollmeyer D. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 5. P. 352).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328409050078>
41. *Боурош П., Булхак И., Ковач О. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 255 (*Bourosh P., Bulhac I., Covaci O. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 507).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328418080018>
42. *Чобэника О., Боурош П., Лозан В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1114 (*Chiobenika O., Bouroush P., Lozan V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1050).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070060>
43. *Lopez C., Alvarez, Solans X., Font-Bardia M.* // Polyhedron. 1992. V. 11. P. 1637.
44. *Uchida A., Sasada Y., Ohashi Y.* // Acta Crystallogr. B. 1988. V. 44. P. 249.
45. *Uchida A., Ohashi Y., Sasada Y.* // Nature (London). 1986. V. 320. P. 51.
46. *Sekine A., Tatsuki H., Ohashi Y.* // J. Organomet. Chem. 1997. V. 536. P. 389.
47. *Ohashi Y., Tomotake Y., Uchida A., Sasada Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1196.
48. *Vithana C., Uekusa H., Sekine A., Ohashi Y.* // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 227.