

Synthesis and crystal structure of the complexes of cobalt(II) and nickel(II) with cyclohexyl acetoacetate and pyridine

Olherd SHTOKVYSH^{1*}, Lyudmila KOVAL¹, Viktoriya DYAKONENKO², Boris KHOMENKO¹,
Vasyl PEKHNYO¹

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Palladin Ave. 32/34, 03680 Kyiv, Ukraine

² SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauky Ave. 60, 61001 Kharkiv, Ukraine

* Corresponding author. E-mail: olej@meta.ua

Received February 4, 2021; accepted December 29, 2021; available on-line April 1, 2022
<https://doi.org/10.30970/cma14.0411>

Intracomplex compounds of Co²⁺ and Ni²⁺ with cyclohexyl acetoacetate and pyridine have been synthesized. The cobalt complex has been characterized by X-ray diffraction at 129 K and 298 K. The crystals belong to monoclinic crystal system, space group *I2/a*, *Z* = 4, *a* = 11.8751(12), *b* = 17.8671(18), *c* = 14.5630(19) Å, β = 107.859(9)°, *V* = 2941.0(6) Å³ (129 K); *a* = 11.8431(6), *b* = 18.4288(9), *c* = 14.5758(11) Å, β = 107.067(2)°, *V* = 3041.1(3) Å³ (298 K). The molecules of the complex have a distorted octahedral environment O₄N₂ of the central atom with an axial arrangement of pyridine molecules and equatorial arrangement of chelating ligands. The bond lengths of the central atom to the donors are close. The nickel complex is isostructural to the cobalt complex.

Cobalt / Nickel / Cyclohexyl Acetoacetate / Crystal structure / Complex

Синтез та кристалічна структура комплексів кобальту(II) та нікелю(II) з циклогексилацетоацетатом і піридином

Ольгерд ШТОКВИШ^{1*}, Людмила КОВАЛЬ¹, Вікторія ДЬЯКОНЕНКО², Борис ХОМЕНКО¹,
Василь ПЕХНЬО¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, пр. Палладіна 32/34,
03680 Київ, Україна

² ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки 60, 61001 Харків, Україна

* Контактна особа. E-mail: olej@meta.ua

Синтезовано внутрішньокмплексні сполуки Co²⁺ та Ni²⁺ з циклогексилацетоацетатом і піридином. Методом рентгеноструктурного аналізу охарактеризовано комплекс кобальту при температурах 129 К і 298 К. Кристали мають моноклінну сингонію, просторова група *I2/a*, *Z* = 4, *a* = 11.8751(12), *b* = 17.8671(18), *c* = 14.5630(19) Å, β = 107.859(9)°, *V* = 2941.0(6) Å³ (129 К); *a* = 11.8431(6), *b* = 18.4288(9), *c* = 14.5758(11) Å, β = 107.067(2)°, *V* = 3041.1(3) Å³ (298 К). Молекули комплексу мають викривлено-октаедричне O₄N₂ оточення центрального атому з аксіальним розташуванням молекул піридину та екваторіальним – хелатних лігандів. Довжини зв'язків центрального атому з донорними – близькі. Комплекс нікелю є ізоструктурним до комплексу кобальту.

Кобальт / Нікель / Циклогексилацетоацетат / Кристалічна структура / Комплекс

Вступ

Координаційні сполуки металів з β -дикарбонільними лігандами, знайшли застосування у процесах MOCVD [1,2], піридинвісні комплекси нікелю з снлат-аніонами естерів ацетооцтової кислоти розглядають як потенційні прекурсори для вказаного методу осадження [3,4]. Комплекси кобальту(II) та нікелю(II) здатні впливати на процеси окиснення органічних субстратів [5-7] та каталізувати різноманітні органічні реакції [3].

У нашій попередній роботі [8], для ряду одержаних комплексів кобальту з естерами ацетооцтової кислоти, було виявлено факт їхніх самочинних перетворень з часом, при зберіганні на повітрі, за кімнатної температури, але розчини цих комплексів в піридині могли зберігатися довше за комплекси у твердому стані. Доцільно було розширити розроблену методику синтезу комплексів у монокристалічному стані [8] на гетеролігандні комплекси кобальту та нікелю з циклогексилацетоацетатом та піридином (ML_2Py_2). При застосуванні для синтезу ML_2Py_2 стехіометричної кількості реагентів ($M^{2+}:HL:Py = 1:2:2$) було одержано комплекс нікелю NiL_2Py_2 , проте, замість очікуваного комплексу кобальту, було отримано описаний раніше біядерний кетоестерат $[Co_2L_4(C_2H_5OH)_2]$, що не містив піридину (CCDC 1543865) [8]. Для отримання піридинвісного комплексу CoL_2Py_2 необхідне використання надлишку піридину. Комплекс нікелю формується у вигляді крупних кристалів, які, проте, вивітрюються при сушінні на повітрі за 30 хвилин і стають непридатними для РСА. Кристали комплексу кобальту не зазнають зовнішніх змін. Ця робота присвячена синтезу комплексів кобальту та нікелю ML_2Py_2 та вивченню їхніх кристалічних структур.

Методика експерименту

Комплекси синтезовано у кристалічній формі при температурі $-10^\circ C$ за методикою, наведеною в [8].

Синтез CoL_2Py_2 . 0,1 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,42 ммоль) розчиняли в 2 мл етанолу (азеотроп з водою, 95,5 об.% спирту), туди додавали 0,153 мл (0,84 ммоль) рідкого циклогексилацетоацетату та 1,36 мл розчину піридину в етанолі, що містив 0,2 мл піридину в 1 мл розчину (еквівалент 3,36 ммоль, чотирикратний надлишок у порівнянні зі стехіометрією), суміш перемішували. Пробірку з розчином вміщували у герметичну ємність, куди ставили посудину з 0,23 мл (1,68 ммоль) триетиламіну. Ємність герметизували та залишали у холодильнику на 16 діб. Кристали фільтрували на скляному фільтрі Шотта №4 (100), промивали

декілька разів етанолом та сушили на повітрі не більше кількох годин. Вихід – 0,17 г (68,0 %).

Синтез NiL_2Py_2 . 0,2 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,84 ммоль) розчиняли в 4 мл розчину етанол:дистильована вода 9:1, туди додавали 0,306 мл (1,68 ммоль) рідкого циклогексилацетоацетату та 0,136 мл піридину (1,68 ммоль), суміш перемішували. Пробірку з розчином вміщували у герметичну ємність, куди ставили посудину з 0,47 мл (3,36 ммоль) триетиламіну. Ємність герметизували та залишали у холодильнику на 24 дні. Комплекс схильний до утворення пересичених розчинів, для кристалізації необхідний механічний вплив чи затравка. Кристали фільтрували на скляному фільтрі Шотта №4 (100), промивали декілька разів етанолом та сушили на повітрі не більше кількох годин. Вихід – 0,27 г (55,1 %).

Рентгеноструктурні дослідження

Для рентгеноструктурного аналізу комплексу CoL_2Py_2 за низької температури кристал відбирали безпосередньо з реакційної суміші, вміщеної на час відбору у льодяну баню. Закріпленій на голці-тримачі монокристал монтували на гоніометричну головку і далі досліджували у струмені сухого N_2 з температурою $-144^\circ C$ (129 K, на 30 градусів нижче температури плавлення етанолу). Після закінчення експерименту кристал лишається закріпленим на 17 годин за кімнатної температури. Тоді РСА CoL_2Py_2 проводили за температури $+25^\circ C$ (298 K), стабілізованої струменем сухого N_2 .

Параметри елементарної комірки та інтенсивності відбиттів виміряні на дифрактометрі «Bruker APEX-II CCD» (MoK α -випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ϕ та ω -сканування) при 129 K та 298 K (рисунки 1).

Структури розшифровано в комплексі програм SHELXTL [9]. Положення атомів гідрогену виявлено з різницевого синтезу електронної густини й уточнено з $U_{izo} = nU_{екв}$ негідрогенового атому, який пов'язаний з цим гідрогеном ($n = 1,5$ для гідрогену метильних груп і $n = 1,2$ – для інших). Структури уточнено по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для негідрогенових атомів. Кристалографічні дані та параметри експерименту наведено в таблиці 1. Координати атомів, а також повні таблиці з довжинами зв'язків та валентними кутами задепоновано (CCDC 2060896 (129 K), CCDC 2060898 (298 K)) в Кембріджській банці структурних даних (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенівські дослідження полікристалічного зразку комплексу нікелю проведено на дифрактометрі ДРОН-3м (CuK α -випромінювання, Ni-фільтр, $U = 30$ кВ, $I = 30$ мА) при 298 K. Зйомка дифрактограми проведена в дискретному режимі (крок сканування $0,05^\circ$, експозиція в точці 3 с).

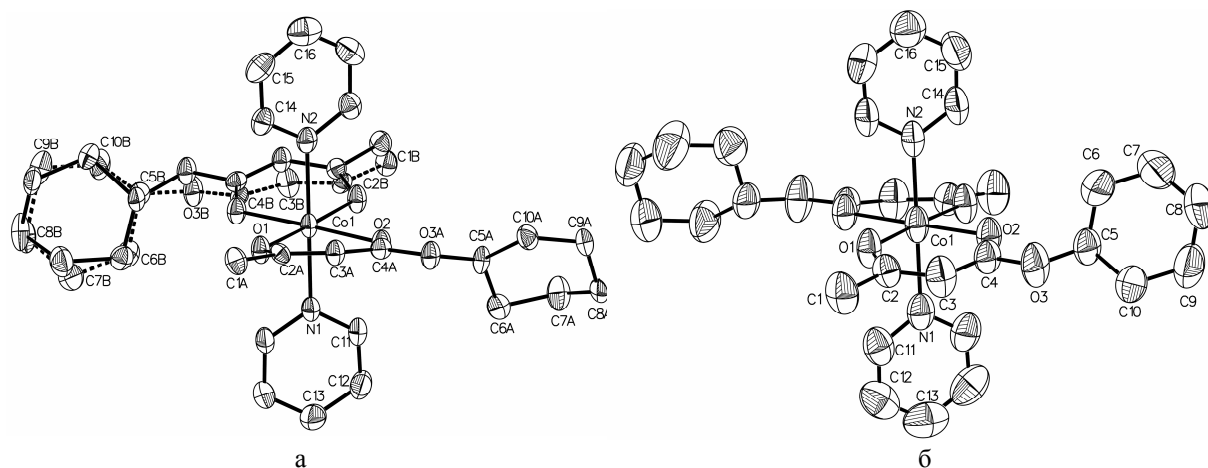


Рисунок 1 Молекулярна структура комплексу $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ при температурі 129 К (а) та 298 К (б).

Таблиця 1 Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структури комплексу $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.

Емпірична формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{CoN}_2\text{O}_6$	
Молекулярна маса	583,57	
Температура, К	129	298
Колір, форма	Прозорий, оранжевий, блок	
Сингонія, просторова група	Моноклінна, $I2/a$	
Параметри елементарної комірки	$a = 11,8751(12)$, $b = 17,8671(18)$, $c = 14,5630(19) \text{ \AA}$, $\beta = 107,859(9)^\circ$	$a = 11,8431(6)$, $b = 18,4288(9)$, $c = 14,5758(11) \text{ \AA}$, $\beta = 107,067(2)^\circ$
Об'єм елементарної комірки	$2941,0(6) \text{ \AA}^3$	$3041,1(3) \text{ \AA}^3$
Z (кількість молекул на елементарну комірку)	4	
$d_{\text{розра}}$ (густина розрахована з даних РСА)	$1,318 \text{ г/см}^3$	$1,275 \text{ г/см}^3$
μ (коефіцієнт поглинання рентгенівського випромінювання)	$0,628 \text{ мм}^{-1}$	$0,607 \text{ мм}^{-1}$
$F(000)$ (кількість електронів на елементарну комірку)	1236	
Розміри кристалу, мм	$0,415 \times 0,407 \times 0,364$	
Діапазони індексів	$-15 \leq h \leq 17$, $-26 \leq k \leq 23$, $-21 \leq l \leq 20$	$-17 \leq h \leq 17$, $-27 \leq k \leq 23$, $-17 \leq l \leq 21$
Зібрано відбиттів загалом / незалежних / спостережених	32952 / 5137 / 4175	20123 / 5270 / 2999
$T_{\text{макс}} / T_{\text{мін}}$ (максимальне / мінімальне пропускання)	0,7463 / 0,6497	0,7463 / 0,6128
Дані / параметри	5137 / 281	5270 / 180
Критерій збіжності даних (S)	1,225	1,077
Кінцеві R [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0797$, $wR_1 = 0,1959$	$R_1 = 0,0579$, $wR_1 = 0,1204$
Кінцеві R (всі дані)	$R_2 = 0,0923$, $wR_2 = 0,1998$	$R_2 = 0,1179$, $wR_2 = 0,1541$
Найбільша різницева густина $\rho_{\text{макс}} / \rho_{\text{мін}}$	$0,53 / -0,94 \text{ е\AA}^{-3}$	$0,43 / -0,44 \text{ е\AA}^{-3}$

Результати та обговорення

Комплекс кобальту є моноядерним з викривлено-октаедричним O_4N_2 оточенням центрального атому, який знаходиться у спеціальному положенні відносно поворотної осі другого порядку. Координовані атомами нітрогену молекули піридину, розташовані в аксіальних положеннях координаційного поліедру, знаходяться майже в одній площині: торсійні кути C11-N1-N2-C14 складають $12,11^\circ$ і $-6,62^\circ$ при 129 К і 298 К, відповідно. Молекули хелатуючих лігандів, координовані через атоми кисню, займають екваторіальне положення з *транс* конфігурацією одна відносно одної.

Для структури при 129 К зафіксовано розупорядкування енолат-аніону циклогексилацетоацетату за двома позиціями із заселеністю 48,3 % і 51,7 %. На [рисунку 1](#), для спрощення, підписано лише симетрично-незалежні частини молекул, а для структури комплексу при 129 К – обидва розупорядкованих фрагменти показано лише в одній частині та підписано кожен з розупорядкованих фрагментів лише раз: фрагмент А в симетрично незалежній частині молекули, фрагмент В – в симетрично залежній. Атоми гідрогену не зображено для спрощення. Теплові еліпсоїди наведені з 50 % об'ємом.

У координаційному поліедрі довжини зв'язків Co–O складають 2,017(2), 2,099(2) Å при 129 К та 2,0171(14), 2,1066(14) Å при 298 К ([таблиця 2](#)).

Довжини зв'язків Co–N складають 2,149(5), 2,181(5) Å при 129 К та 2,163(3), 2,193(3) Å при 298 К ([таблиця 2](#)).

Валентні кути O–Co–O та O–Co–N в координаційних поліедрах змінюються в межах $89,14(9)\div 90,86(9)^\circ$ при 129 К та $88,88(5)\div 91,12(5)^\circ$ при 298 К ([таблиця 2](#)). Комплекс формує молекулярний кристал без специфічних міжмолекулярних взаємодій.

Через подібність координаційної хімії катіонів Co^{2+} та Ni^{2+} , ми очікували одержати комплекси близької структури. Кристали комплексу нікелю виявилися непридатними для рентгеноструктурного дослідження методом монокристалу, але придатними для запису порошкової дифрактограми. На [рисунку 2](#) показано експериментальну дифрактограму порошку комплексу нікелю у порівнянні з теоретичною порошковою дифрактограмою комплексу кобальту при температурі 298 К засобами програми Mercury [10] з даних PCA.

[Рисунок 2](#) свідчить, що комплекс нікелю за кімнатної температури з високою ймовірністю ізоструктурний комплексу кобальту.

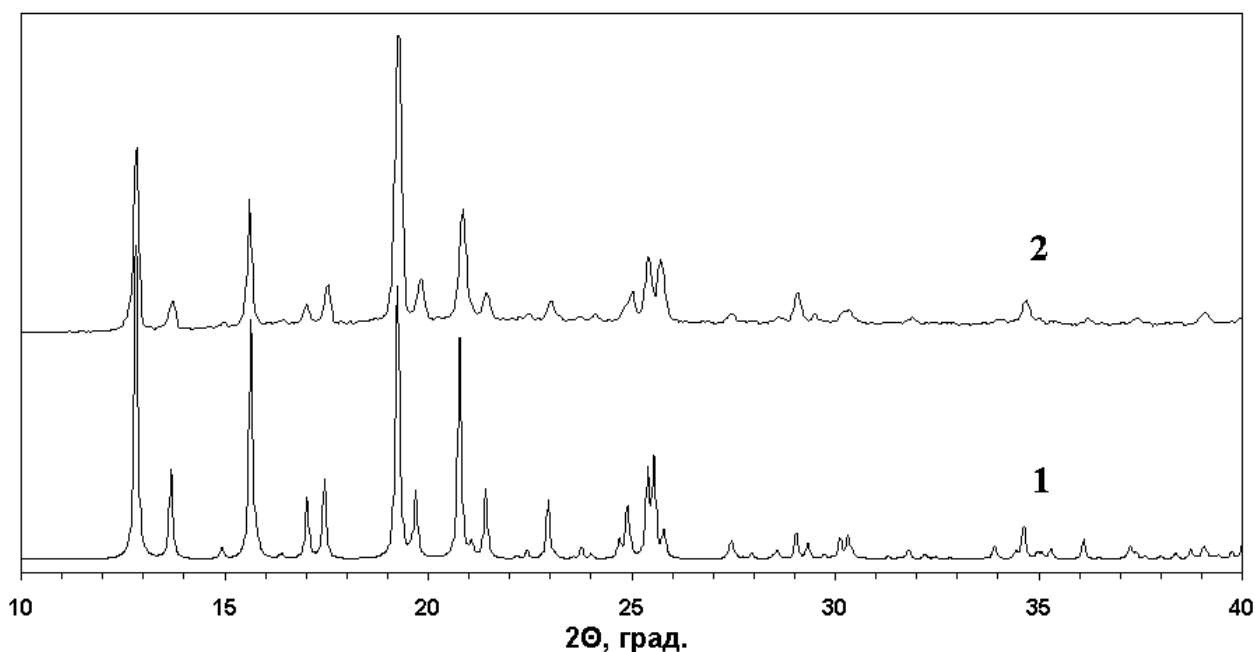


Рисунок 2 Порошкові дифрактограми одержаних комплексів при 298 К. Симульована з даних PCA для комплексу кобальту (1). Експериментальна дифрактограма комплексу $[Ni(C_{10}H_{15}O_3)_2(C_5H_5N)_2]$ (2).

Таблиця 2 Вибрані довжини зв'язків (Å) та вибрані валентні кути (°) комплексу $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.

T = 129 K		T = 298 K		T = 129 K		T = 298 K	
Атоми	Довжина	Атоми	Довжина	Атоми	Кут	Атоми	Кут
Co1–O1	2,017(2)	Co1–O1	2,0171(14)	O1–Co1–N1	90,80(10)	O1–Co1–N1	88,88(5)
Co1–O2	2,099(2)	Co1–O2	2,1066(14)	O1–Co1–N2	89,20(10)	O1–Co1–N2	91,12(5)
Co1–N1	2,149(5)	Co1–N1	2,193(3)	O2–Co1–N1	89,14(9)	O2–Co1–N1	90,32(5)
Co1–N2	2,181(5)	Co1–N2	2,163(3)	O2–Co1–N2	90,86(9)	O2–Co1–N2	89,68(5)
O1–C2A	1,32(2)	O1–C2	1,258(3)	O1–Co1–O2	90,79(10)	O1–Co1–O2	90,43(6)
O1–C2B	1,24(2)			O1–Co1–O2	89,24(10)	O1–Co1–O2	89,58(6)
O2–C4A	1,22(2)	O2–C4	1,220(3)	C2A–O1–Co1	121,8(10)	C2–O1–Co1	125,10(14)
O2–C4B	1,26(2)			O1–C2A–C3A	127,4(19)	O1–C2–C3	126,4(2)
O3A–C4A	1,35(3)	O3–C4	1,355(3)	C2A–C3A–C4A	126,4(16)	C2–C3–C4	126,3(2)
O3B–C4B	1,35(2)			O2–C4A–C3A	127,6(19)	O2–C4–C3	128,4(2)
O3A–C5A	1,47(3)	O3–C5	1,436(3)	O2–C4A–O3A	118(2)	O2–C4–O3	119,9(2)
O3B–C5B	1,43(3)			C2B–O1–Co1	128,3(11)		
C2A–C3A	1,37(3)	C2–C3	1,366(3)	O1–C2B–C3B	124,9(19)		
C2B–C3B	1,38(3)			C2B–C3B–C4B	126,2(14)		
C3A–C4A	1,39(3)	C3–C4	1,403(3)	O2–C4B–C3B	128,5(17)		
C3B–C4B	1,43(2)			O2–C4B–O3B	121,2(18)		

Висновки

Розроблено методику синтезу у кристалічному стані комплексів складу CoL_2Pu_2 та NiL_2Pu_2 де L – аніон енолізованого циклогексилацетоацетату. Комплекс кобальту охарактеризовано методом рентгенівської дифракції на монокристалі. Структура комплексу кобальту характеризується октаедричним O_4N_2 оточенням центрального атому з аксіальним розташуванням молекул піридину та екваторіальним – хелатних лігандів. Методом рентгенівської дифракції порошку, показано, що одержаний комплекс нікелю є ізоструктурним до комплексу кобальту.

Літературні посилання

- [1] G. Malandrino, L.M.S. Perdicaro, G. Condorelli, I.L. Fragala, P. Rossi, P. Dapporto, *Dalton Trans.* (2006) 1101-1106.
- [2] Zh. Wei, H. Han, A.S. Filatov, E.V. Dikarev, *Chem. Sci.* 5 (2014) 813-818.
- [3] S.K. Nayak, A. Jena, G.M. Neelgund, S.A. Shivashankar, T.N.G. Row, *Acta Crystallogr. E* 63 (2007) m1604.
- [4] A.L. Johnson, S.D. Cosham, S.P. Richards, T. Manning, M.S. Hill, K.C. Molloy, *Eur. J. Inorg. Chem.* 13 (2017) 1868-1876.
- [5] Р.И. Волнянская, В.М. Михальчук, А.Н. Николаевский, *Вопросы химии и хим. технол.* №1 (2004) 206-209.
- [6] N. Turra, U. Neuenschwander, A. Baiker, J. Peeters, I. Hermans, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13226-13235.
- [7] P. Mastroilli, C.F. Nobile, *J. Molec. Catal.* 94 (1994) 19-26.
- [8] О.О. Штоквиш, Л.І. Коваль, В.І. Пехньо, *Укр. хім. журн.* 12 (2015) 92-98.
- [9] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* 71 (2015) 3-8.
- [10] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 39 (2006) 453-457.