

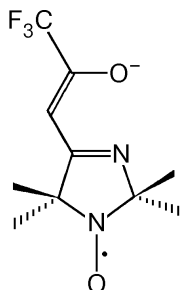
УДК 548.737

Г.В. РОМАНЕНКО, Е.Ю. ФУРСОВА, В.И. ОВЧАРЕНКО

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)
С ИМИДАЗОЛИНОВЫМ НИТРОКСИЛОМ

Определены кристаллические структуры координационных соединений Co(II) со стабильным нитроксильным радикалом 4-(3',3',3'-трифтор-2'-оксипропилен)-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксидом (L) состава CoL_2 — α -модификация (I), $\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (II) и CoL_2Py_2 (III). Установлено, что в I тетраэдрическое окружение кобальта образовано донорными атомами O и N депротонированных енаминокетонных групп L. В II и III эти же донорные атомы парамагнитных лигандов формируют экваториальную плоскость centrosимметричного октаэдрического окружения центрального атома, в котором аксиальные позиции занимают атомы O молекул метанола либо донорные атомы N молекул пиридина. В октаэдрических координационных узлах II и III расстояния Co—O и Co—N превышают аналогичные расстояния в тетраэдрическом координационном узле I, что приводит к существенному увеличению хелатного угла в I по сравнению с II и III. Значения длин связей Co—O, Co—N и хелатных углов OCoN равны соответственно в I — 1,921(4), 2,006(4) Å, 93,6(2)°; в II — 2,014(4), 2,177(4), Co—O_{OH} 2,146(4) Å, 86,9(2)°; в III — в двух кристаллографически независимых молекулах 2,031(2) и 2,022(2), 2,170(2) и 2,193(2), Co—N_{Py} 2,213(2) и 2,219(2) Å, 87,04(7) и 87,20(7)°. Соединения I и III молекулярные. Твердая фаза II имеет слоисто-полимерное строение за счет образования водородных связей между атомами O нитроксильных групп L и атомами O координированных молекул спиртов.

Интерес к исследованию координационных соединений переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами обусловлен возможностью получения гетероспиновых систем, способных к магнитному фазовому переходу в ферромагнитное состояние [1, 2]. Разработке синтеза таких соединений способствует выявление магнитно-структурных корреляций, присущих данным объектам. Особенно ценным в этом отношении является структурное исследование полиморфных модификаций, хотя на настоящий момент число гетероспиновых соединений, полученных в виде нескольких полиморфных модификаций, крайне невелико [3–7]. В работах [6,7] сообщалось о синтезе и исследовании магнитных свойств двух полиморфных модификаций комплекса Co(II) со стабильным



нитроксильным радикалом 4-(3',3',3'-трифтор-2'-оксипропилен)-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксидом (L) состава CoL_2 . Для одной из них (β - CoL_2 [7]) кристаллическая структура была определена, тогда как для другой (α - CoL_2) структура оставалась неизвестной. Существенное различие в магнитных свойствах α - CoL_2 и β - CoL_2 [6] стимулировало нас получить недостающую информацию о строении α - CoL_2 (далее I). Исследование структуры I вызывало особый интерес еще и по той причине, что отмечавшаяся ранее высокая ак-

цепторная способность центрального атома в ML_2 [1] служит благоприятным фактором реализации КЧ 6 за счет координации центральным атомом ML_2 дополнительных лигандов или донорных атомов соседних молекул, что может приводить к образованию слоистых структур. Подтверждением этому служат результаты исследования координационных соединений Ni(II) с L [8, 9] и β - CoL_2 [7].

Проведение магнитно-структурных корреляций для комплексов различных парамагнитных металлов с родственными лигандами затрудняет существенно меньшее в целом число структурно охарактеризованных координационных соединений Co(II) с нитроксильными радикалами по сравнению, например, с аналогичными соединениями Ni(II) или Cu(II) [10]. По этой причине исследование монокристаллов $CoL_2(CH_3OH)_2$ (II) и CoL_2Py_2 (III) имело своей целью частично восполнить указанный пробел.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Необходимый для роста кристаллов CoL_2 нарабатывали по методике [6]. Монокристаллы I получали медленным испарением растворов CoL_2 в ацетоне. Росту хорошо образованных монокристаллов α - CoL_2 способствует добавление в маточный раствор небольших количеств 1,5-пентандиола. Качественные монокристаллы II выращивали медленным охлаждением насыщенных при температуре кипения растворов CoL_2 в метаноле. Во избежание потери метанола кристаллы II после отделения от маточного раствора покрывали слоем клея. Монокристаллы III,

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали эксперимента для I—III

Соединение	I	II	III
Формула	$C_{20}H_{26}CoF_6N_4O_4$	$C_{22}H_{34}CoF_6N_4O_6$	$C_{30}H_{36}CoF_6N_6O_4$
Простр. группа	$P2_12_12$	$P2_1/c$	$P1$
Параметры эл. ячейки, Å	$a = 10,162(3)$ $b = 20,781(5)$ $c = 6,091(1)$	$a = 9,060(2)$ $b = 15,921(3)$ $c = 11,474(2)$ $\beta = 118,85(3)^\circ$	$a = 10,816(7)$ $b = 10,886(5)$ $c = 15,323(7)$ $\alpha = 100,73(3)^\circ$ $\beta = 94,27(5)^\circ$ $\gamma = 95,07(5)^\circ$
V , Å ³	1286,3(5)	1449,6(5)	1758,1(16)
Z , $d_{\text{выч}}$, г/см ³	2, 1,444	2, 1,428	2, 1,356
$\mu(MoK_\alpha)$, мм ⁻¹	0,742	0,537	0,561
Размер кристалла, мм	0,24 × 0,16 × 0,08	0,35 × 0,35 × 0,35	0,60 × 0,46 × 0,44
Область съемки по θ , град	1,96—24,95	5,20—66,33	1,36—22,53
I_{hkl} (изм./независ.)	1057/1049	5062/2443	4444/4164
I_{hkl} /параметр	1049/212	2443/247	4164/572
$Goof$	0,571	1,111	1,060
R-фактор ($I > 2\sigma_I$)	$R_1 = 0,0292$, $wR_2 = 0,0360$	$R_1 = 0,0674$, $wR_2 = 0,1296$	$R_1 = 0,0325$, $wR_2 = 0,0901$
R-фактор (по всем I_{hkl})	$R_1 = 0,0708$, $wR_2 = 0,0444$	$R_1 = 0,1125$, $wR_2 = 0,1474$	$R_1 = 0,0364$, $wR_2 = 0,0920$

Т а б л и ц а 2

Позиционные ($\times 10^4$) эквивалентные тепловые параметры атомов ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$)
в структурах I и II

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}$
Co	0	0	1856(2)	48(1)	Co	0	0	0	24(1)
O(1)	1544(4)	300(1)	3362(9)	58(1)	O(1)	2359(5)	-163(2)	1506(4)	51(1)
C(1)	2044(6)	865(2)	3165(14)	42(2)	C(1)	3437(7)	-727(3)	1654(5)	40(1)
C(11)	3321(9)	945(4)	4411(18)	70(3)	C(11)	5062(8)	-634(4)	2959(6)	53(2)
F(1)	4146(5)	505(2)	4012(12)	156(3)	F(1)	5848(5)	61(3)	2990(5)	108(2)
F(2)	3846(4)	1497(2)	4327(8)	114(2)	F(2)	4791(5)	-608(3)	3980(3)	90(1)
F(3)	3123(6)	870(3)	6586(12)	141(3)	F(3)	6169(5)	-1246(3)	3197(4)	85(1)
C(2)	1549(6)	1379(3)	2072(12)	38(2)	C(2)	3294(7)	-1358(4)	813(5)	44(1)
H(2)	2060(5)	1790(2)	1990(10)	68(19)	H(2)	4140(6)	-1750(3)	1070(4)	32(13)
C(3)	357(6)	1364(2)	870(10)	39(2)	C(3)	1864(7)	-1499(3)	-454(5)	41(1)
C(4)	-165(7)	1974(2)	-202(11)	41(2)	C(4)	1893(8)	-2209(3)	-1314(6)	51(2)
C(41)	-459(9)	2493(4)	1540(2)	60(3)	C(41)	1916(12)	-3068(4)	-716(8)	74(2)
C(42)	724(9)	2222(4)	-1998(19)	65(3)	C(42)	3333(12)	-2124(6)	-1650(9)	77(2)
N(11)	-1401(5)	1718(2)	-1137(9)	49(2)	N(11)	271(6)	-2057(3)	-2490(5)	59(1)
O(11)	-2168(4)	2046(2)	-2276(9)	69(2)	O(11)	-254(6)	-2459(3)	-3583(4)	75(1)
C(5)	-1576(7)	1029(3)	-672(14)	47(2)	C(5)	-692(8)	-1360(4)	-2330(6)	53(2)
C(51)	-1585(12)	668(4)	-2860(2)	107(4)	C(51)	-994(13)	-697(5)	-3365(6)	74(3)
C(52)	-2824(10)	955(6)	730(3)	99(5)	C(52)	-2281(10)	-1706(5)	-2410(9)	77(2)
N(1)	-406(5)	866(2)	572(9)	41(2)	N(1)	496(6)	-1049(3)	-978(4)	41(1)
					O(01)	-900(6)	-873(3)	940(5)	63(1)
					H(01)	-510(13)	-1400(7)	1000(10)	140(4)
					C(01)	-2473(14)	-832(8)	917(14)	99(3)

Т а б л и ц а 3

Позиционные ($\times 10^4$) эквивалентные тепловые параметры атомов ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, $U_{\text{эКВ}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$)
в структуре III

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{эКВ}}$	АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{эКВ}}$
Co(1)	0	0	0	39(1)	Co(2)	5000	5000	5000	41(1)
O(1)	75(2)	1678(2)	854(1)	48(1)	O(2)	4904(2)	4567(2)	3654(1)	48(1)
C(1)	612(2)	2747(2)	788(2)	47(1)	C(6)	4264(2)	5028(2)	3088(2)	43(1)
C(11)	387(3)	3776(3)	1558(2)	68(1)	C(61)	4415(3)	4401(2)	2138(2)	53(1)
F(1)	891(3)	3583(2)	2324(1)	121(1)	F(4)	3898(2)	3218(2)	1964(1)	95(1)
F(2)	840(2)	4931(2)	1480(1)	96(1)	F(5)	3886(2)	4952(2)	1519(1)	77(1)
F(3)	-808(2)	3820(2)	1642(2)	116(1)	F(6)	5590(2)	4359(2)	1979(1)	91(1)
C(2)	1325(3)	3020(2)	157(2)	52(1)	C(7)	3489(3)	5942(2)	3228(2)	52(1)
C(3)	1657(2)	2129(2)	-575(2)	46(1)	C(8)	3204(3)	6560(2)	4085(2)	51(1)
C(4)	2545(3)	2559(2)	-1196(2)	55(1)	C(9)	2301(4)	7539(3)	4143(2)	83(1)
C(41)	1989(5)	3459(5)	-1740(4)	93(1)	C(91)	2821(12)	8718(7)	3819(5)	182(5)
C(42)	3815(3)	3108(4)	-715(3)	76(1)	C(92)	1037(6)	7047(9)	3687(4)	177(5)
N(11)	2642(2)	1352(2)	-1768(1)	56(1)	N(21)	2268(2)	7850(2)	5101(1)	60(1)
O(11)	3323(2)	1212(2)	-2411(1)	69(1)	O(21)	1613(2)	8654(2)	5488(1)	76(1)
C(5)	1821(2)	306(2)	-1555(2)	48(1)	C(10)	3129(2)	7158(2)	5578(2)	50(1)
C(51)	2603(3)	-715(3)	-1355(2)	61(1)	C(101)	2395(3)	6384(4)	6130(2)	67(1)
C(52)	823(3)	-174(4)	-2330(2)	67(1)	C(102)	4134(3)	8104(3)	6146(2)	65(1)
N(1)	1272(2)	930(2)	-761(1)	43(1)	N(2)	3649(2)	6351(2)	4846(1)	44(1)
N(01)	1622(2)	-488(2)	786(1)	47(1)	N(02)	3448(2)	3514(2)	4976(1)	48(1)
C(011)	2503(3)	391(3)	1201(2)	69(1)	C(021)	3422(3)	2774(3)	5576(2)	56(1)
C(012)	3587(3)	127(4)	1620(3)	83(1)	C(022)	2481(3)	1833(3)	5572(2)	68(1)
C(013)	3772(3)	-1087(4)	1625(2)	76(1)	C(023)	1515(3)	1656(3)	4926(2)	71(1)
C(014)	2884(3)	-2011(3)	1201(2)	76(1)	C(024)	1518(3)	2401(3)	4307(2)	71(1)
C(015)	1826(3)	-1680(3)	800(2)	63(1)	C(025)	2488(3)	3306(3)	4356(2)	59(1)

Т а б л и ц а 4

Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в лигандах L комплексов I, II и III

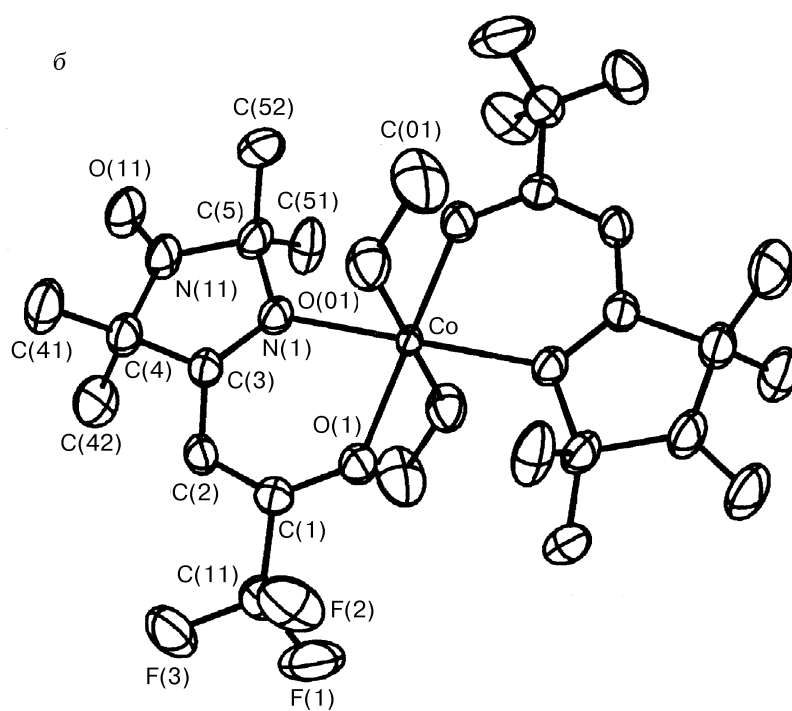
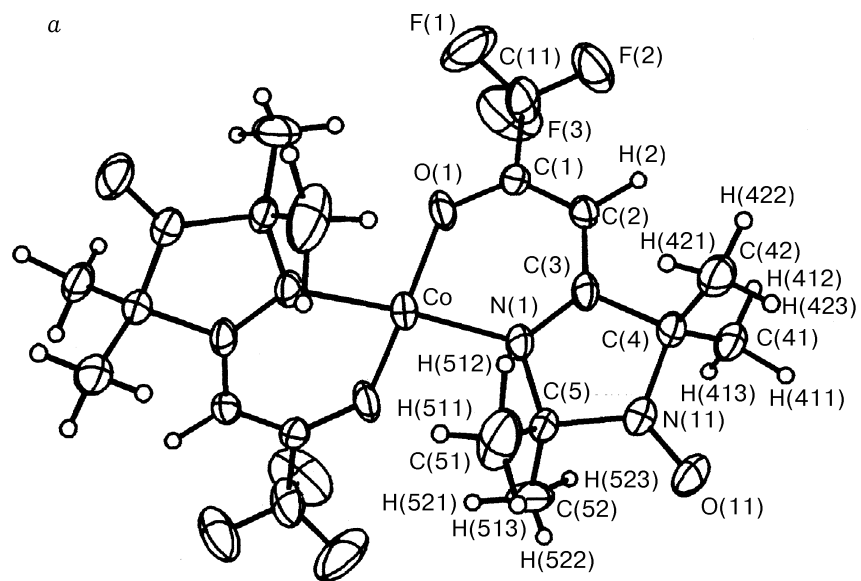
Связь	I	II	III	Угол	I	II	III
Co—O(1)	1,921(4)	2,014(4)	2,031(2) 2,022(2)	O(1)—Co—N(1)	93,6(2)	86,9(2)	87,04(7) 87,20(7)
Co—N(1)	2,006(4)	2,177(4)	2,170(2) 2,193(2)	C(1)—O(1)—Co	125,0(4)	129,2(3)	128,9(2) 128,6(2)
Co—O(01)		2,146(4)		O(1)—C(1)—C(11)	113,0(6)	112,2(5)	111,8(2) 111,9(2)
Co—N(01)			2,213(2) 2,219(2)	C(2)—C(1)—C(11)	118,6(6)	119,3(5)	119,9(2) 118,8(2)
O(1)—C(1)	1,286(6)	1,276(6)	1,279(3) 1,271(3)	O(1)—C(1)—C(2)	128,3(6)	128,5(5)	128,2(2) 129,3(2)
C(1)—C(2)	1,354(7)	1,355(7)	1,339(4) 1,354(4)	C(1)—C(2)—C(3)	123,7(6)	124,9(5)	125,3(2) 124,7(2)
C(1)—C(11)	1,512(9)	1,518(8)	1,518(4) 1,515(4)	C(1)—C(2)—H(2)	120(3)	120(3)	117(2) 119(2)
C(2)—C(3)	1,416(7)	1,422(7)	1,429(4) 1,429(4)	C(3)—C(2)—H(2)	116(3)	115(3)	118(2) 117(2)
C(2)—H(2)	1,00(4)	0,92(5)	0,82(3) 0,93(3)	N(1)—C(3)—C(2)	126,7(5)	125,5(5)	125,7(2) 125,9(2)
C(3)—N(1)	1,305(6)	1,301(6)	1,307(3) 1,295(3)	N(1)—C(3)—C(4)	113,2(6)	115,1(5)	114,9(2) 114,9(2)
C(3)—C(4)	1,521(7)	1,509(7)	1,507(4) 1,503(4)	C(2)—C(3)—C(4)	120,1(5)	119,4(5)	119,4(2) 119,2(2)
C(4)—N(11)	1,479(7)	1,458(7)	1,454(4) 1,448(4)	N(11)—C(4)—C(42)	110,6(7)	110,6(6)	110,3(3) 99,7(2)
N(11)—O(11)	1,247(6)	1,278(6)	1,269(3) 1,264(3)	N(11)—C(4)—C(3)	99,3(5)	98,8(4)	98,9(2) 111,2(4)
N(11)—C(5)	1,470(6)	1,477(7)	1,481(3) 1,481(3)	C(42)—C(4)—C(3)	112,8(6)	112,5(5)	112,3(3) 113,4(4)
C(5)—N(1)	1,450(7)	1,482(6)	1,472(3) 1,470(3)	N(11)—C(4)—C(41)	110,6(6)	110,7(6)	110,4(3) 108,6(4)
C(4)—C(41)	1,545(11)	1,525(9)	1,532(4) 1,536(9)	C(42)—C(4)—C(41)	112,1(7)	111,3(6)	111,8(3) 112,2(5)
C(4)—C(42)	1,509(10)	1,535(10)	1,526(4) 1,495(8)	C(3)—C(4)—C(41)	110,7(6)	112,3(5)	112,4(3) 111,2(7)
C(5)—C(52)	1,537(12)	1,502(9)	1,525(4) 1,526(4)	O(11)—N(11)—C(4)	123,2(5)	123,8(5)	123,5(2) 123,8(2)
C(5)—C(51)	1,531(12)	1,513(9)	1,516(4) 1,517(4)	O(11)—N(11)—C(5)	124,4(6)	122,4(5)	123,0(2) 123,9(2)
				C(5)—N(11)—C(4)	112,3(5)	113,7(4)	113,5(2) 112,3(2)
				N(11)—C(5)—N(1)	103,2(5)	101,9(4)	102,1(2) 102,9(2)
				N(11)—C(5)—C(52)	107,8(7)	108,9(5)	109,3(2) 108,6(2)
				N(1)—C(5)—C(52)	111,3(7)	112,2(5)	111,1(2) 111,6(2)
				N(11)—C(5)—C(51)	108,0(7)	108,7(6)	109,4(2) 109,4(2)
				N(1)—C(5)—C(51)	110,3(6)	110,6(5)	112,2(2) 111,4(2)
				C(52)—C(5)—C(51)	115,5(9)	113,7(7)	112,4(3) 112,4(3)
				C(3)—N(1)—C(5)	112,0(5)	110,4(4)	110,5(2) 110,1(2)
				C(3)—N(1)—Co	122,3(4)	124,9(3)	124,5(2) 124,3(2)
				C(5)—N(1)—Co	125,6(4)	124,7(3)	125,1(2) 125,7(2)

пригодные для рентгеноструктурного исследования, выращивали длительной выдержкой (2—3 нед.) концентрированных растворов CoL_2 в ацетоне с добавкой пиридина порядка 2—3 об. %. При хранении на воздухе в обычных условиях кристаллы III постепенно теряют пиридин и превращаются в порошок CoL_2 , который по данным ИК спектров представляет собой $\alpha-CoL_2$. Для предотвращения потери пиридина монокристаллы III, так же как и монокристаллы II, после отделения от маточного раствора защищали слоем клея.

Кристаллы $\alpha-CoL_2$, $CoL_2(CH_3OH)_2$ и CoL_2Pu_2 красно-коричневого цвета, имеют форму параллелепипедов. Основные кристаллографические характеристики соединений и детали рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Наборы экспериментальных отражений получены на автоматических дифрактометрах SYNTEX P2₁ (I) и CAD4 (II, III) по стандартным методикам при комнатной температуре на Mo-излучении. Структуры расшифрованы по программе автоматического анализа функции Паттерсона (SHELXS-86) и далее уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. На последнем этапе уточнения в разностном синтезе электронной плотности локализованы все атомы H, включенные затем в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения R-факторов для I, II и III равны 0,0292, 0,0674 и 0,0325 соответственно. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 2 и 3, основные длины связей и валентные углы в L — в табл. 4. Значения координат атомов H могут быть получены у авторов. Все расчеты по уточнению структур проведены по комплексу программ SHELXL-97.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУР И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура $\alpha-CoL_2$ молекулярная. Искаженно-тетраэдрическое окружение атома кобальта (рис. 1, а) образуют донорные атомы O и N енаминоктонных групп двух бидентатно координированных L. Длины связей Co—O и Co—N равны 1,921(4) и 2,006(4) Å соответственно. Хелатный угол OCoN составляет 93,6(2)°, а "транс"-углы OCoO и NCoN — 123,0(3) и 134,1(3)° соответственно. Атом Co располагается на оси 2, по этой причине и вся молекула I имеет симметрию оси второго порядка. Строение молекулы CoL_2 в твердой фазе $\alpha-CoL_2$ близко к строению молекул ранее исследованного CuL_2 [11]. Молекулы в структуре $\alpha-CoL_2$ располагаются слоями (рис. 2, а), параллельными плоскости (001). Внутри слоя можно выделить короткие контакты между атомами фтора CF_3 -групп соседних молекул — 2,725(9) Å, что не превышает суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [12], и слабые контакты — $\bullet O \dots H-C$ между атомами кислорода нитроксильной группы и хелатным циклом — $O \dots H$ 2,55(4) Å. Расстояния между парамагнитными центрами — атомами кобальта и атомами кислорода нитроксильных групп — достаточно велики: кратчайшие из межмолекулярных расстояний Co...Co составляют 6,091, расстояния $-\bullet O \dots O \bullet-$ 6,088 и 6,091 и расстояния Co...O — 5,976 Å. По величине эти расстояния сравнимы с достаточно большим внутримолекулярным расстоянием Co... $-\bullet O$, равным 5,411 Å. Структура второй, ранее исследованной, полиморфной модификации ($\beta-CoL_2$ [7]) существенно отличается от структуры $\alpha-CoL_2$. Она представляет собой слоистый полимер, образующийся за счет прямой координации атомов кислорода нитроксильных групп соседних молекул. Такая координация дополняет КЧ центрального атома до 6 и в результате самыми короткими расстояниями между парамагнитными центрами оказываются межмолекулярные расстояния Co...O — (2,244(8) Å). Различие в строении полиморфных модификаций CoL_2 определяет различие в их магнитном поведении [6].



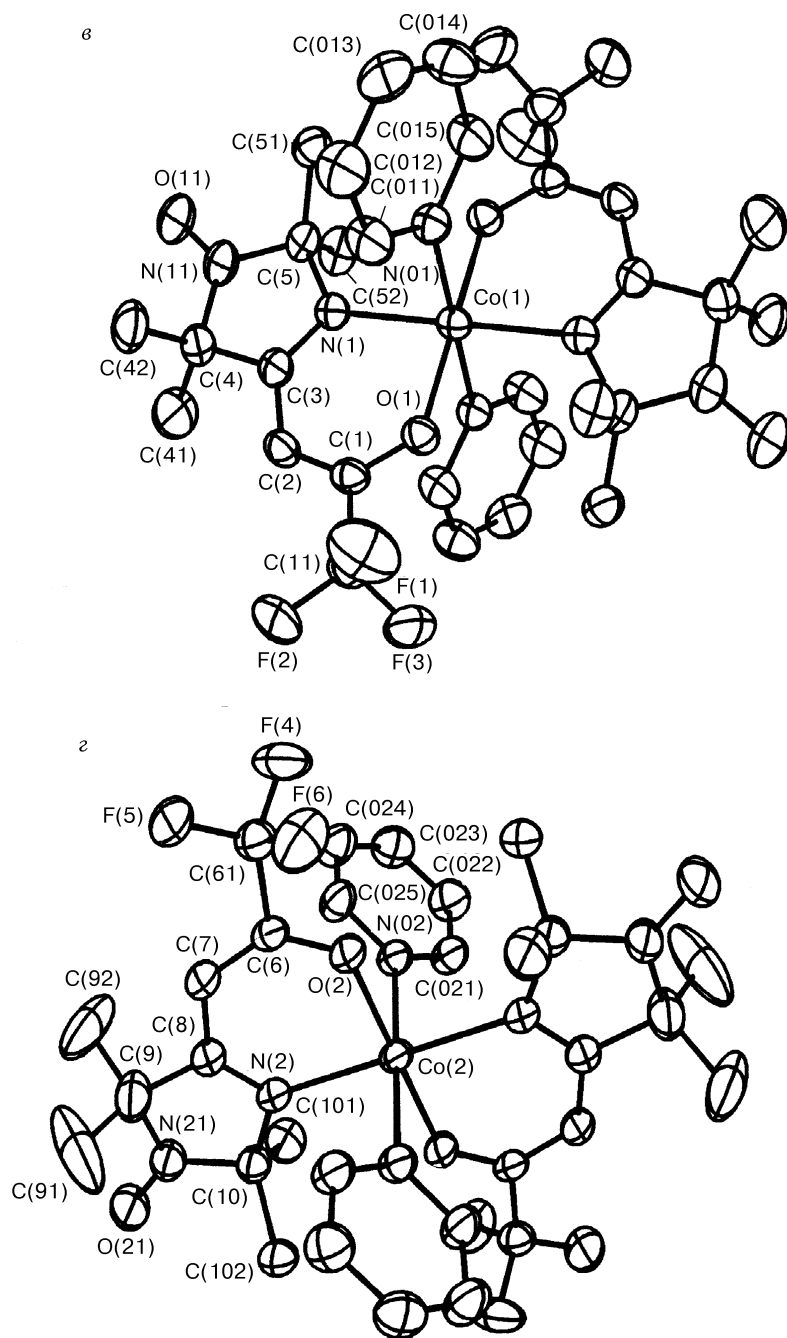
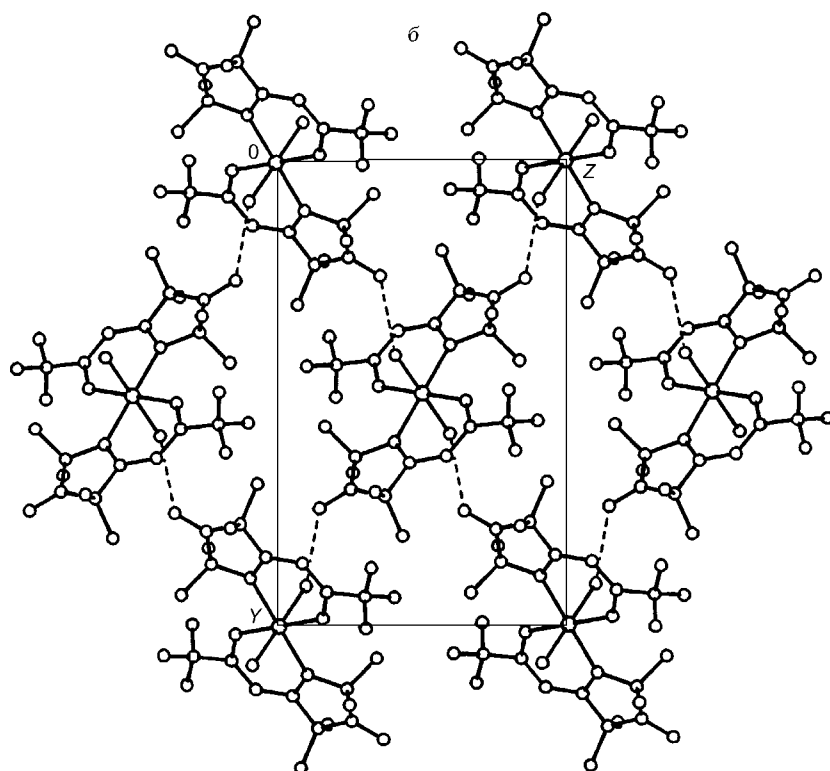
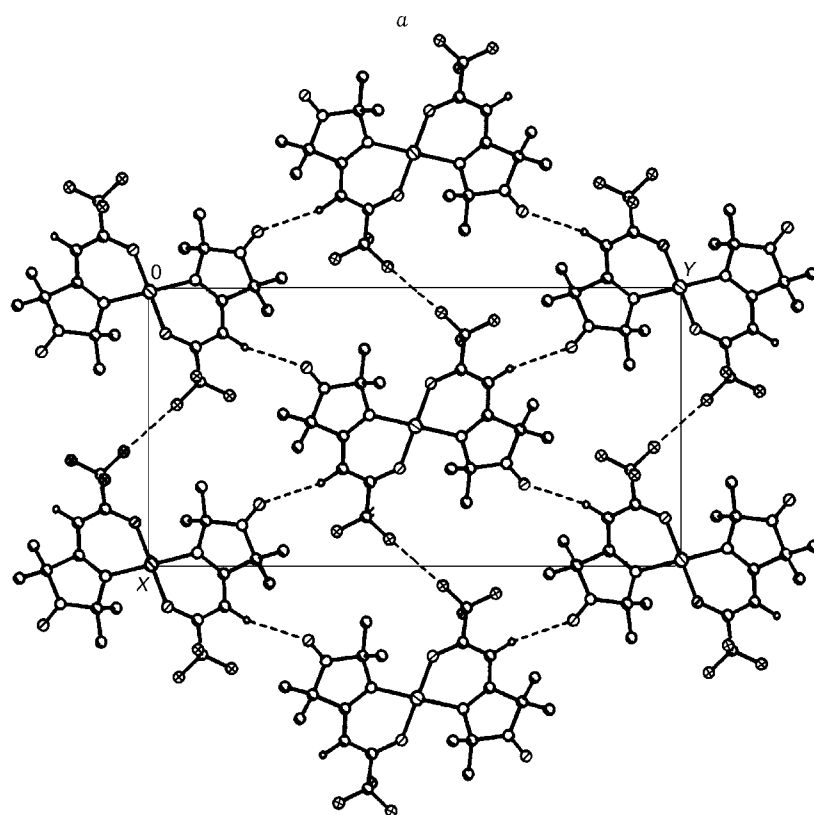


Рис. 1. Структура молекул и нумерация атомов в молекулах комплексов $\alpha-CoL_2$ (а), $CoL_2(CH_3OH)_2$ (б) и CoL_2Py_2 (в, г)



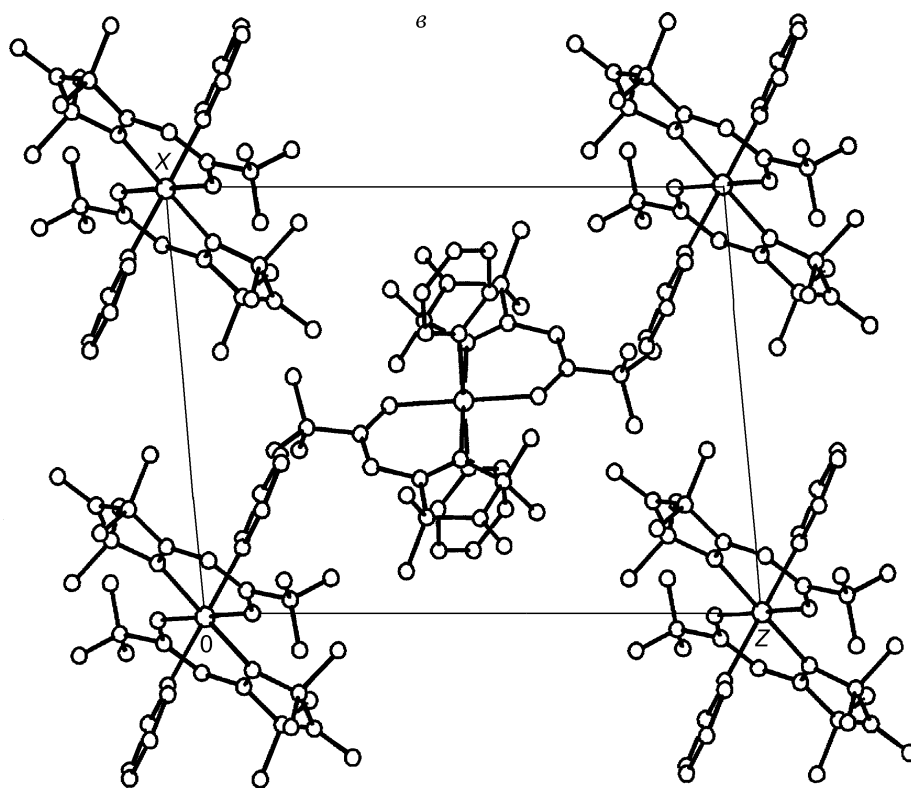


Рис. 2. Упаковка молекул комплексов в структурах α - CoL_2 (а), $CoL_2(CH_3OH)_2$ (б) и CoL_2Py_2 (в)

Слабые обменные взаимодействия ферромагнитного характера между неспаренными электронами парамагнитных центров в α - CoL_2 реализуются во внутримолекулярных обменных кластерах $O\bullet-N\cdots Co^{2+}\cdots N-\bullet O$, тогда как прямая координация атомов кислорода нитроксильных групп соседних молекул ионом металла в β - CoL_2 ответственна за появление высокоэффективных обменных кластеров $>N-\bullet O\cdots Co^{2+}\cdots O-\bullet N<$ с сильным антиферромагнитным взаимодействием неспаренных электронов парамагнитных центров.

В структуре $CoL_2(CH_3OH)_2$ центральный атом имеет центросимметричное октаэдрическое окружение (см. рис. 1, б), образованное в экваториальной плоскости атомами O и N двух депротонированных енаминокетонных групп парамагнитных лигандов и атомами O двух координированных молекул метанола в аксиальных позициях. Расстояния $Co-O_L$, $Co-N_L$ и $Co-O_{OH}$ равны 2,014(4), 2,177(4) и 2,146(4) Å соответственно, хелатный угол $OCoN$ составляет $86,9(2)^\circ$. Значения длин связей C—O и O—H в координированных молекулах метанола и величины валентных углов $CoOC$, $HCoO$ и $HOCo$ равны 1,415(10) и 0,89(10) Å, $125,8(5)$, $114(6)$ и $113(6)^\circ$ соответственно. В кристаллической структуре молекулы $CoL_2(CH_3OH)_2$ связаны между собой прочными водородными связями, которые образуют OH-группы координированных молекул спирта с атомами O нитроксильных групп соседних молекул (O—H 0,89(10), H...O 1,87(10), O...O 2,717(6) Å; $\angle OHO$ $158(9)^\circ$). Образование водородных связей между молекулами приводит к формированию в структуре соединения слоев,

параллельных плоскости (100) (см. рис. 2). При этом кратчайшие межслоевые контакты F...F составляют 2,917(8) Å.

Структура комплекса с пиридином CoL_2Py_2 молекулярная со слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между молекулами. Однако в отличие от $\alpha\text{-CoL}_2$ окружение атома кобальта представляет собой искаженный октаэдр (2N+2O двух L (см. рис. 1, в, з) в экваториальной плоскости и 2N двух молекул пиридина в аксиальных позициях). Значения длин связей Co—O, Co—N, Co—N_{Py} и хелатных углов OCoN в двух кристаллографически независимых молекулах CoL_2Py_2 равны 2,031(2) и 2,022(2), 2,170(2) и 2,193(2), 2,213(2) и 2,219(2) Å, 87,04(7) и 87,20(7)° соответственно. Длины связей и углы в молекулах пиридина лежат в интервалах: C—N 1,323(3)—1,340(3) Å, C—C 1,355(5)—1,378(4) Å, CNC_{Co} 121,0(2)—122,3(2), CCC 118,8(3)—119,1(3), NCC 123,2(3)—124,1(3), CNC 115,9(2)—116,5(2), CoNC 121,0(2)—122,3(2)°. В структуре CoL_2Py_2 самые короткие расстояния между парамагнитными центрами (Co—•O 5,591 Å) находятся внутри молекул. Кратчайшие межмолекулярные расстояния между парамагнитными центрами составляют не менее 6,471 Å (Co...O—) и 4,051 Å (—•O...O—).

Геометрические параметры лигандов L (длины связей и валентные углы связей при атомах C (см. табл. 4)) практически одинаковы для всех исследованных комплексов кобальта. Образующиеся при координации 6-членные хелатные металлоциклы, как и имидазолиновые гетероциклы с учетом атома кислорода нитроксильной группы, практически плоские. Вдоль линии соединения этих плоскостей по общей для циклов связи C—N координированные L имеют небольшой перегиб, не превышающий 3,8° (при среднем отклонении атомов от среднеквадратичных плоскостей, проведенных через все атомы циклов, не более 0,025 Å). Значения длин связей C—F и углов FCF и CCF меняются в характерных интервалах 1,263(9)—1,349(10) Å, 110,8(7)—111,6(9) и 110,7(8)—116,1(7)° соответственно.

Сопоставление структурных данных для обсуждаемых I—III с учетом ранее полученной структурной информации для $\beta\text{-CoL}_2$ позволило выявить некоторые тенденции в изменении параметров, способных влиять на магнитное поведение комплексов. Изменение КЧ атома кобальта приводит к увеличению расстояний Co—O_L и Co—N_L при одновременном существенном уменьшении хелатного угла OCoN более чем на 6° (см. табл. 4). При этом длины связей C—O, C—N и C—C в парамагнитных лигандах практически не изменяются. В то же время расстояние N—O в нитроксильной группе в $\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$, равное 1,278(6) Å (и сопоставимое с расстоянием 1,28(1) Å в $\beta\text{-CoL}_2$ [7]), длиннее аналогичных расстояний в комплексах, в которых нитроксильная группа не участвует ни в прямой координации, ни в образовании водородных связей: для комплексов с молекулярной структурой $\alpha\text{-CoL}_2$ и CoL_2Py_2 оно составляет 1,25(1) Å.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 96-03-32229), ФЦП "Интеграция" и Президиум СО РАН за финансовую поддержку настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ovcharenko V., Burdukov A., Musin R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1995. – 273. – P. 89 – 99.
2. Caneschi A., Gatteschi D., Rey P. // Progr. Inorg. Chem. – 1991. – 39. – P. 331 – 429.
3. Caneschi A., Gatteschi D., Rey P., Sessoli R. // Inorg. Chem. – 1988. – 27. – P. 1756 – 1761.
4. Caneschi A., Gatteschi D., Laugier J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – 110. – P. 2795 – 2799.
5. Икорский В.Н., Овчаренко В.И., Вострикова К.Э. и др. // Журн. неорган. химии. – 1992. – 37.

- С. 1177 – 1183.
6. Икорский В.Н., Овчаренко В.И. // Там же. – 1990. – **35**, № 8. – С. 2093 – 2096.
 7. Романенко Г.В., Овчаренко В.И., Подберезская Н.В. // Там же. – **37**, № 7. – С. 1525 – 1530.
 8. Ovcharenko V.I., Vostrikova K.E., Podoplelov A.V. et al. // Polyhedron. – 1994. – **13**, N 19. – P. 2781 – 2792.
 9. Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Ikorskii V.N. et al. // Inorg. Chem. – 1994. – **33**, N 15. – P. 3370 – 3381.
 10. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 3. – С. 119 – 150.
 11. Первухина Н.В., Икорский В.Н., Подберезская Н.В. и др. // Там же. – 1986. – **27**, № 4. – С. 61 – 68.
 12. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.

Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090
E-mail: borisov@che.nsk.su
Международный томографический
центр СО РАН

Статья поступила
28 апреля 1998 г.
