

УДК 546.732:543.421/424+543.442.3

О.О.Штоквиш, Л.І.Коваль, В.І.Пехньо

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ (II) З ЕСТЕРАМИ АЦЕТООЦТОВОЇ КИСЛОТИ ПЕРВИННИХ, ВТОРИННИХ І ТРЕТИННИХ СПИРТІВ

Розроблено методики синтезу, одержано ряд координаційних сполук кобальту (II) з етил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- і *трет*-бутилацетоацетатом у формі гідратів та сольватів з етанолом. Сполуки досліджені у розчинах та твердому стані. Вперше структурно охарактеризовано біядерний комплекс Co(II) з циклогексилацетоацетатом: триклинна сингонія, просторова група *P*-1; *a* = 7.7818(5), *b* = 12.4450(8), *c* = 13.0075(9) Å; α = 88.390(5), β = 77.827(5), γ = 80.751(4) град.

**Ключові слова:** кобальт, кетоестер, циклогексилацетоацетат, біядерна структура, PCA, сольват, гідрофобні взаємодії, донорні властивості.

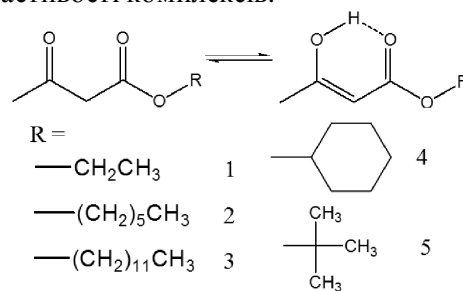
*ВСТУП.* β-дикарбонільні комплекси кобальту (II) знайшли застосування у процесах МО-CVD [1–3], фармацевтиці [4] та для каталізу різноманітних органічних реакцій, причому як у вигляді індивідуальних внутрішньокмплесних сполук [5], так і у формі нестійких адуктів, що утворюються при взаємодії солей металів з β-кетоестерами безпосередньо у реакційній суміші [6–8], багато представників яких були охарактеризовані [9, 10].

Однією з важливих властивостей всіх зазначених комплексів кобальту (II) є їх здатність каталізувати процеси розкладу гідропероксидів, впливаючи на процеси окиснення органічних субстратів у рідкій фазі, що широко вивчається і знаходить застосування у промислових процесах [11–13], чим і зумовлений інтерес до синтезу і вивчення цих сполук. При цьому комплекси з β-кетоестерами досліджувались значно менше, ніж з β-дикетонами. Для похідного кобальту (II) з етилацетоацетатом описано три форми сполук: з температурою плавлення 220 °С [14], температурою плавлення 223 °С, результати елементного аналізу для якої були інтерпретовані як [Co<sub>3</sub>L<sub>5</sub>OH]<sub>x</sub>, та [CoL<sub>2</sub>]<sub>x</sub> з температурою плавлення 207 °С [15] (при цьому зазначено, що одержані сполуки нерозчинні в поширених розчинниках, імовірно, через полімерну будову). Є також дані про склад комплексів ((1-метил-2-метокси)етил)ацетоацетату та ((-)-ментил)ацетоацетату кобальту (II), інтерпретовані як CoL<sub>2</sub>·2(H<sub>2</sub>O) та CoL<sub>2</sub>·2(MeOH) відповідно [14]. Структурно охарактеризований лише тримерний *трет*-бу-

тилацетоацетат кобальту (II) [3], за молекулярною будовою агналогічний дослідженому нами комплексу цинку [16].

Таким чином, очевидною є нестача однозначних даних про будову та властивості комплексів кобальту (II) з кетоестерами, що є доступними пролігандами, яким шляхом переестерифікації в одну стадію [17] можна надавати нових властивостей за рахунок спиртових фрагментів при повністю збереженому хелатуючому центрі.

У даній роботі зосереджено увагу на розробці методик синтезу та дослідженні комплексів кобальту з найпростішими естерами ацетооцткової кислоти 1–5 (схема) з нефункціоналізованими алкільними спиртовими залишками, що різняться довжиною карбонового ланцюга та його розгалуженістю, з метою систематичного вивчення впливу таких змін у будові пролігандів на властивості комплексів.



**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Синтези β-кетоестератів кобальту проводили двома способами.

А. До розчину проліганда (3 ммоль) і триетиламіну (3 ммоль, 0.41 мл) в етанолі (15 мл) при

інтенсивному перемішуванні дуже повільно при-  
капували розчин  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.5 ммоль, 0.35 г) в  
етанолі з концентрацією 0.05 г/мл. Після закін-  
чення додавання реакційну суміш перемішували  
ще 0.5 год та залишали до наступного дня. Одер-  
жані осаді цільових продуктів (1А–5А) фільтрували,  
промивали декілька разів етанолом і сушили на  
повітрі.

Б. Додаючи до розчину  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 ммоль,  
0.47 г) в етанолі з концентрацією 0.05 г/мл 4 ммоль  
проліганда, готували серію гомогенних реакцій-  
них сумішей. Стакани з ними поміщали у гер-  
метичну ємність, туди ж ставили низьку, широ-  
ку посудину з триетиламіном у кількості, що  
вдвічі перевищувала суму стехіометричних кі-  
лькостей  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  для всіх розчинів серії (40  
ммоль, 5.5 мл). Ємність заповнювали азотом,  
герметизували та залишали у темному місці без  
механічного втручання на декілька тижнів. Час  
утворення комплексів складав від одного (для 3Б  
та 5Б) до трьох тижнів (1Б, 2Б та 4Б). Одержані  
кристали комплексів фільтрували на скляних фі-  
льтрах № 2 (для відділення тонких порошоків  
побічних продуктів), промивали декілька разів  
етанолом та сушили на повітрі не більше кількох  
годин, щоб попередити вивірювання сольват-  
них молекул спирту.

Температура реакційної суміші для кожно-  
го методу не повинна перевищувати 15 °С, інак-  
ше комплекси не виділяються і утворюється зна-  
чна кількість побічних продуктів.

Одержані комплекси охарактеризовані у  
розчинах та твердому стані. Оскільки при збе-  
ріганні на повітрі за стандартних умов зазначе-  
ні сполуки змінюються з меншою чи з більшою  
швидкістю, всі дослідження проводилися для сві-  
жевиділених продуктів.

Електронні спектри поглинання та спектри  
дифузного відбиття реєстрували в області 200  
—1100 нм на спектрофотометрі Specord M-40. Дов-  
жина оптичного шляху складала 2 см. Концен-  
трація розчинів комплексів складу  $(\text{CoL}_2)_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{-}$   
 $\text{H}_5\text{OH})$  становила 0.00125 моль/л, що еквівалентно  
концентрації  $\text{Co}^{2+}$  0.0025 моль/л. ІЧ-спектри ре-  
єстрували в таблетках KBr в області 4000—400  
 $\text{cm}^{-1}$  на спектрометрі Specord M-80. Елементний  
аналіз сполук проводили на аналізаторі Carlo  
Erba 1106 (Італія).

Інтенсивності рентгенівських відбиттів ви-  
мірювали при кімнатній температурі на моно-

кристальному дифрактометрі Bruker SMART  
APEX2 (МоК $\alpha$ -випромінювання,  $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ,  
графітовий монохроматор), використовуючи ме-  
тоди  $\omega$ - та  $\phi$ -сканування. Дані інтегрували з ви-  
користанням програми SAINT [18]. Корекцію  
даних для врахування абсорбції, поляризації та  
ефекту Лоренца проводили аналітично, виходя-  
чи з реального розміру та орієнтації кристалу за  
допомогою програми SADABS [19]. Структуру  
розшифровано прямим методом та уточнено за  
повноматричним методом найменших ква-  
дратів по  $F^2$ , із застосуванням пакету програм

Т а б л и ц я 1

**Кристалграфічні дані та основні параметри уточ-  
нення 4Б**

Параметри	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{14}\text{Co}_2$
Молекулярна маса	942.88
Сингонія, просторова група	Триклінна, <i>P</i> -1
Параметри елементарної комірки	$a=7.7818(5)$ , $b=12.4450(8)$ , $c=13.0075(9) \text{ \AA}$ ; $\alpha=88.390(5)$ , $\beta=77.827(5)$ , $\gamma=80.751(4)$ град
Об'єм елементарної комірки	$1215.35(14) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i> (кількість молекул на елементарну комірку)	1
$d_{\text{обч}}$ (густина, розрахована з даних РСА)	$1.288 \text{ г/см}^3$
$\mu$ (коефіцієнт поглинання рентген. випромінювання)	$0.743 \text{ мм}^{-1}$
$F(000)$ (кількість електронів на елементарну комірку)	502
Розміри кристалу, мм	$0.38 \times 0.23 \times 0.06$
Діапазон $\theta$ , у якому зібрано відбиття	$2.31\text{--}26.26$ град
Діапазони індексів	$-9 \leq h \leq 9$ ; $-14 \leq k \leq 15$ ; $-16 \leq l \leq 16$
Зібрано відбиттів: загалом/незалежних/спостережених	17535/4842/2464
Завершеність до $\theta_{\text{max}}$	0.978
$T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ (максимальне/мінімальне пропускання)	0.9568/0.7656
Дані/обмеження/параметри	4842/0/274
Критерій збіжності даних ( <i>S</i> )	1.160
Кінцеві $R$ [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	$R1=0.1199$ , $wR2=0.1593$
Кінцеві $R$ (всі дані)	$R1=0.1975$ , $wR2=0.1739$

SHELXTL [20]. Всі неводневі атоми структури уточнено в анізотропному наближенні. Координати атомів гідрогену та їх теплові параметри не уточнювали, а розраховували з відповідних значень атомів, що утворюють з ними зв'язок, виходячи з ідеалізованих позицій для кожного типу гібридизації цих атомів. Використані довжини зв'язків та теплові параметри C–H: для метильних груп — 0.96 Å,  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ ; для метиленових груп — 0.97 Å,  $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ ; для C5 і C15 — 0.98 Å,  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ ; для C3 і C13 — 0.93 Å,  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ ; O–H — 0.82 Å,  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Детальну інформацію по рентгеноструктурному експерименту наведено в табл. 1.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** За даними елементного аналізу комплекси, синтезовані способом А, що виділяються виключно у вигляді порошків, є гідратами. Комплекси, отримані способом Б, містять координований етанол, виділяються у формі монокристалів чи зростків. Імовірно, при синтезі способом А, внаслідок швидкого утворення нерозчинного комплексу молекули води, що були координовані до вихідного акваіона Со(II), не заміщаються молекулами етанолу. На противагу цьому при синтезі способом Б вихідні акваіони Со(II) тривалий час перебувають в умовах значного надлишку етанолу, донорна здатність якого несуттєво відрізняється від донорної здатності води, тому, вочевидь, має місце обмін сольватних молекул, що і проявляється у складі продуктів.

Всі одержані сполуки при зберіганні на повітрі за стандартних умов зазнають перетворень, що проявляється в зміні їх кольору, розчинності, температур плавлення. Найбільш нестійкими виявилися комплекси з пролігандами 1–3. Результати елементного аналізу цих сполук однозначно інтерпретувати не вдалося. Для всіх інших сполук у табл. 2 наведено розрахований та встановлений склад, температуру плавлення і виходи синтезів.

Для похідних пролігандів 1–3 вміст С і Н є нижчим від їх мінімального вмісту серед усіх можливих форм комплексів  $CoL_2(Solv)_n$  ( $Solv = H_2O$  або  $C_2H_5OH$ ,  $n = 0–2$ ). За умови отримання цільових комплексів, що, як буде сказа-

но нижче, підтверджується даними ІЧ-спектроскопії, такі відхилення складу можливі при неповному приєднанні сполуками кисню повітря з подальшим окисненням Со(II) до Со(III). При цьому пояснення відхилень домішками Со(ОН)<sub>2</sub> варто виключити, оскільки більшість згаданих сполук, будучи свіжовиділеними, повністю розчинні в органічних розчинниках. Імовірно, зазначені комплекси за підвищеної температури втрачають сольватні молекули, місце яких займає О<sub>2</sub>. Швидкість перетворення комплексів зменшується в ряду 2А, Б (помітна зміна кольору протягом годин), 3А, Б (кілька діб), 1А, Б (кілька місяців). Можна припустити, що така послідовність пов'язана зі стабілізацією кінцевої форми за рахунок численних взаємодій між алкільними залишками в межах молекул або між молекулами: гексил — сильні взаємодії, додецил — сильні взаємодії, але перебудова повільніша внаслідок стеричних ефектів, етил — взаємодії слабкі.

Комплекс 4А, синтезований при температурі реакційної суміші нижче 15 °С, розчинний у толуолі, хлороформі та ДМФА. При синтезі чи зберіганні цієї речовини за кімнатної температури утворюється сполука аналогічного складу, згідно з елементним аналізом, проте з

Т а б л и ц я 2

Характеристики та дані елементного аналізу для β-кетоестерів Со(II)

Сполука	Склад сполук *	T <sub>пл.</sub> °С	Вихід, г (%)	Знайдено розраховано, %	
				С	Н
4А, ≤ 15 °С	Co <sub>2</sub> L <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	217 <sub>розкл</sub>	0.48 (71.5)	54.60	7.83
	C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>14</sub>			54.18	7.27
4А, ≤ 20 °С	Co <sub>2</sub> L <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	228 <sub>розкл</sub>	0.48 (71.5)	54.08	7.29
	C <sub>44</sub> H <sub>72</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>14</sub>			54.18	7.27
4Б	Co <sub>2</sub> L <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	209 <sub>розкл</sub>	0.66 (70.2)	—	—
5А	Co <sub>2</sub> L <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	212 <sub>розкл</sub>	0.45 (76.0)	49.36	7.17
	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>14</sub>			49.11	7.21
5А, сушена	CoL <sub>2</sub>	>302	0.45 (76.0)	51.36	7.17
	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> CoO <sub>6</sub>			51.48	7.02
5Б	CoL <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	186 <sub>розкл</sub>	0.59 (64.1)	52.11	8.23
	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> CoO <sub>8</sub>			51.61	8.23

\* Згідно з елементним аналізом.

Т а б л и ц я 3

Дані ІЧ-спектроскопії для *b*-кетоестератів Со(II) та вихідних пролігандів (см<sup>-1</sup>)

Сполука	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=O}^+}$ $\delta_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=C}^+}$ $\nu_{\text{C-CH}_3}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\pi_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
1	3640, 3444	2988, 2928, 2912, 2876	1736, 1712	1656, 1636, 1628	—	—	1152	—	—
2	3632, 3452	2960, 2936, 2860	1740, 1716	1656, 1648	—	—	1152	—	—
3	3644, 3584, 3456	2928, 2856	1736, 1712	1656, 1648, 1640	—	—	1152	—	—
4	3652, 3576, 3440	2936, 2864	1740, 1716	1644, 1624	—	—	1160, 1132	—	—
5	3636, 3452	3012, 2988, 2940	1728, 1712	1656, 1644	—	—	1168, 1144	—	—
1А, Б	3620	2984, 2936, 2904, 2876	1648, 1632, 1620		1524	1256	1172	784	420
2А, Б	3620	2960, 2932, 2860	1652, 1635, 1620		1524	1252	1172	784	420
3А, Б	3620	2956, 2924, 2852	1644, 1624		1524	1252	1172	784	416
4А, Б	3620	2940, 2856	1656, 1632, 1616		1524	1248	1172	784	420
5А,Б	3624	2984, 2936	1656, 1636, 1612		1532	1268, 1248	1152	780	424

іншою температурою плавлення (табл. 2) і нерозчинна в жодному розчиннику. Така форма сполуки стабільна і не змінюється при подальшому зберіганні. Зразок 5А, висушений у форвакуумі ( $5 \cdot 10^2$  мм рт.ст.) за кімнатної температури, представляє собою стабільну сполуку складу  $\text{CoL}_2$ , розчинну в хлороформі.

Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують координацію всіх використаних кетоестерів у формі енолат-аніонів. ІЧ-спектри координаційних сполук, синтезованих за способом А і Б, ідентичні, оскільки спосіб координації лігандів в обох випадках однаковий. При цьому смуги поглинання сольватних молекул води чи спирту співпадають (О–Н) або перекриваються смугами поглинання алкільних залишків лігандів (С–Н). Віднесення смуг поглинання спектрів комплексів проведено у відповідності з даними спектрів ацетилацетонату кобальту (II) [21], що має подібну будову хелатного металоциклу (табл. 3).

В інфрачервоних спектрах пролігандів спостерігаються чотири групи характеристичних смуг поглинання: сильно уширені, розмиті смуги валентних коливань асоційованих О–Н-груп енольної форми, валентні коливання С–Н і карбонільних груп в області  $1770\text{--}1670\text{ см}^{-1}$  та  $\nu(\text{C}=\text{C})$

енольної форми в області  $1670\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  [22].

У спектрах комплексів у порівнянні зі спектрами вихідних кетоестерів спостерігається зсув смуг поглинання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu(\text{C}=\text{C})$  в область низьких частот ( $1770\text{--}1600 \rightarrow 1670\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ ), що обумовлено зменшенням порядку цих зв'язків внаслідок прерозподілу електронної густини при утворенні донорного зв'язку з катіоном  $\text{Co}^{2+}$ . Зазначені зв'язки входять в єдину спряжену систему хелатного циклу, тому їх смуги поглинання не можуть бути однозначно розділені [21], і наведені без віднесення до конкретного зв'язку. Про утворення хелатних кетоестератів кобальту свідчить поява в ІЧ-спектрах одержаних сполук смуги поглинання позаплощинного деформаційного коливання зв'язку С–Н хелатного циклу [21] та валентних коливань М–О. Крім того, у спектрах комплексів спостерігається поява вузької інтенсивної смуги поглинання валентних коливань неасоційованої О–Н-групи [15], яку на підставі даних РСА можна віднести до сольватної молекули етанолу чи води (табл. 3).

Оскільки для сполук, синтезованих способом Б, спираючись на дані РСА комплексу з циклогексилацетоацетатом, можна було прогнозувати молекулярну масу і відповідно приготува-

ти розчини однакової концентрації, для них було записано електронні спектри поглинання в толуолі та піридині. Для інших сполук було зареєстровано спектри дифузного відбиття.

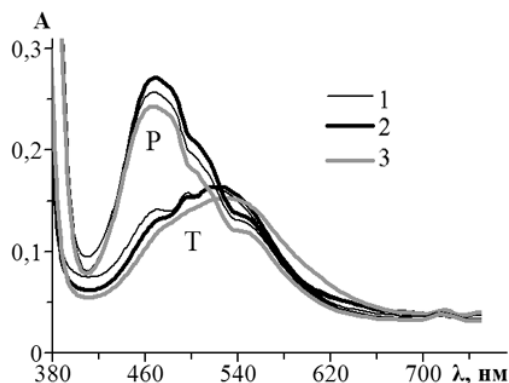


Рис. 1. Електронні спектри поглинання деяких синтезованих комплексів (1 – 3Б, 2 – 4Б, 3 – 5Б) у розчинах в толуолі (Т) та піридині (Р).

ЕСП всіх досліджених комплексів практично ідентичні між собою (рис. 1), що свідчить про подібність їх будови в розчинах з однаковими розчинниками. Спектри дифузного відбиття також подібні і практично не відрізняються від спектрів поглинання в толуолі. У зазначених спектрах спостерігається широка смуга поглинання в області 400–625 нм, що включає дві гаусові компоненти, зокрема для комплексу 4Б: 534, 472 нм ( $R^2=0.9985$ ). Така форма спектру обумовлена *d-d*-переходами в іоні  $\text{Co(II)}$  октаедричного оточення у високоспіновому стані [23]. Дві компоненти у видимій області також наводять автори роботи [15] для СДВ біс(етилацетоацетато)кобальту (II).

Смуга поглинання розчинів комплексів у піридині зміщена в короткохвильову область (425–550 нм) та має більшу інтенсивність (рис. 1, Р). Зміна характеру ЕСП пов'язана із заміщенням координованих молекул етанолу на молекули піридину з утворенням октаедричних змішанолігандних комплексів мономерної будови, що було описано раніше для біс-піридинових похідних ацетилацетонату кобальту (II) [24].

Для розчинів комплексу з *n*-гексилацетоацетатом, в порівнянні з іншими комплексами, спостерігається завищена на однакову величину інтенсивність поглинання у всьому діапазоні запису спектру, що можна пояснити наявністю у зра-

зку домішки нерозчинної форми комплексу, в яку розчинний комплекс самочинно переходить у твердому стані за стандартних умов. Дане припущення підтверджується тим, що при зберіганні одержаного розчину в толуолі у ньому поступово утворюється осад, а інтенсивність поглинання знижується; при розчиненні речовини в хлороформі спочатку утворюється прозорий розчин, з якого за кілька хвилин виділяється осад. Імовірно, дані перетворення пов'язані з втраченою молекулами комплексу слабодонорних молекул етанолу, на користь чого свідчить той факт, що розчин в піридині після зберігання в аналогічних умовах має ЕСП, подібний початковому, і осаду в ньому не утворюється. Це, вочевидь, зумовлено неможливістю такої перебудови утвореного при розчиненні піридинвмісного комплексу, внаслідок значно більшої енергії зв'язку кобальту з сильнодонорними молекулами піридину, і надлишком останнього.

Будову комплексу кобальту з циклогексилацетоацетатом (4Б) визначено методом РСА. Варто відзначити, що подібну будову для похідних  $\beta$ -кетоестератів описано вперше, аналогічна структура була визначена раніше для біядерного ацетилацетонату  $\text{Co(II)}$  [25].

За даними РСА молекули біядерного комплексу є центросиметричними з центром інверсії, розташованим в центрі чотирикутника ( $\text{Co1-O4-Co1A-O4A}$ ) (рис. 2), внаслідок чого даний

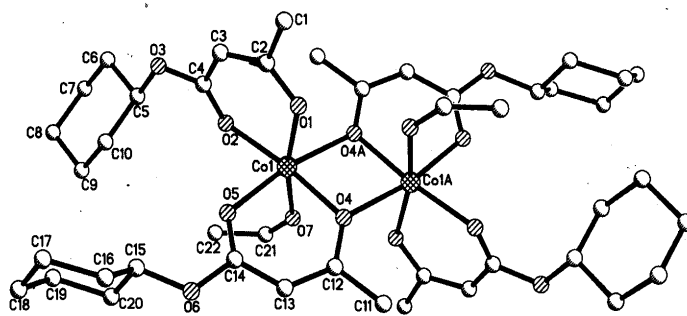


Рис. 2. Будова молекули 4Б у кристалічному стані (атоми гідрогену не наведені для спрощення моделі).

цикл ідеально плоский (симетрично незалежними є лише атоми  $\text{Co1}$  і  $\text{O4}$ , які за визначенням центру інверсії лежать на одних прямих з  $\text{Co1A}$  і  $\text{O4A}$  відповідно, ці прями перетинаються в центрі інверсії, таким чином однозначно визначаючи площину). Симетрично еквівалентні атоми кобальту перебувають у викривлено-октаедрично-

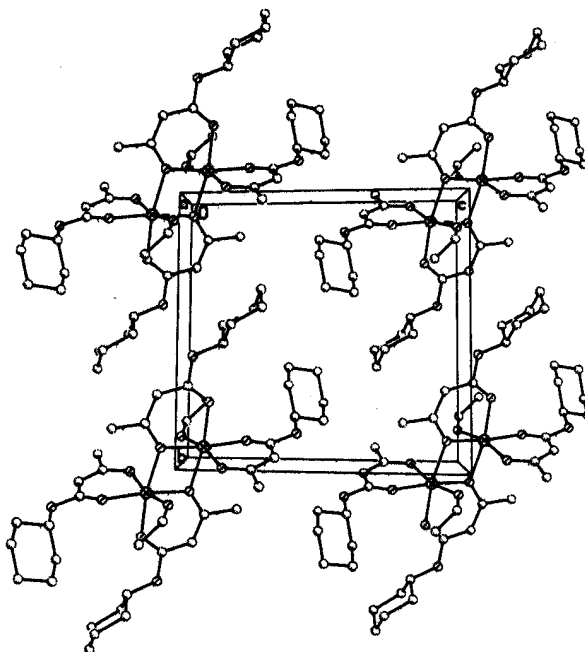
Т а б л и ц я 4

## Довжини зв'язків та валентні кути структури 4Б

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Значення, град
Co1–O1	2.025(4)	O1–Co1–O4	91.93(18)
Co1–O4	2.046(4)	O1–Co1–O2	89.33(18)
Co1–O2	2.059(4)	O4–Co1–O2	173.37(19)
Co1–O5	2.066(5)	O1–Co1–O5	98.23(19)
Co1–O4A	2.148(4)	O4–Co1–O5	90.06(18)
Co1–O7	2.143(5)	O2–Co1–O5	83.32(18)
C1–C2	1.506(9)	O1–Co1A–O4	85.05(18)
C2–O1	1.280(7)	O4–Co1A–O4	80.03(19)
C2–C3	1.366(9)	O2–Co1A–O4	106.57(17)
C3–C4	1.398(9)	O5–Co1A–O4	169.69(18)
C4–O2	1.238(8)	O1–Co1–O7	165.67(19)
C4–O3	1.353(7)	O4–Co1–O7	85.28(19)
C5–O3	1.435(8)	O2–Co1–O7	95.05(19)
C11–C12	1.492(8)	O5–Co1–O7	95.8(2)
C12–O4	1.297(7)	O4A–Co1–O7	80.62(18)
C12–C13	1.361(9)	C2–O1–Co1	126.5(4)
C13–C14	1.414(9)	O1–C2–C3	125.2(7)
C14–O5	1.232(8)	C2–C3–C4	125.7(7)
C14–O6	1.348(8)	O2–C4–C3	127.8(6)
C15–O6	1.458(8)	C4–O2–Co1	123.6(4)

му оточенні шести атомів кисню, два з яких відіграють роль містків, а один належить молекулі етанолу, за рахунок якої доповнюється координаційна сфера кобальту. Дві молекули лігандів нерівноцінні: енольний атом кисню одного з них утворює місток. У хелатних циклах довжина зв'язків Co–O з енольним киснем дещо коротша, ніж з киснем складноестерної групи, що може бути пояснене меншою донорною здатністю останньої. Довжина зв'язку Co–O з киснем етанолу довша, ніж з будь-яким киснем лігандів, що зумовлено порівняно слабшими донорними властивостями молекули етанолу, яка не має надлишкової електронної густини на відміну від лігандів-аніонів (табл. 4). Хелатні цикли Co1–O1–C2–C3–C4–O2 та Co1–O4–C12–C13–C14–O5 майже плоскі з відхиленнями атомів від ідеальних позицій на площинах, розрахованих за МНК, 0.0574 та 0.0502 Å відповідно. Площина хелатного циклу Co1–O1–C2–C3–C4–O2 з площиною Co1–O4–Co1A–O4A утворює

кут 92°, з площиною Co1–O4–C12–C13–C14–O5 — 99.2°, остання утворює кут 7,9° з площиною Co1–O4–Co1A–O4A. Найдовшим є зв'язок Co–O з містковим киснем ліганда, який не утворює з даним атомом кобальту хелатного циклу. Імовірно, це пов'язано з більшим зміщенням електронної густини ліганда до хелатованого ним атома кобальту, ніж до атома, що не входить до спряженого металоциклу. Сполука утворює молекулярні кристали (рис. 3) за рахунок сил Ван-дер-Ваальса (гідрофобних взаємодій).

Рис. 3. Фрагмент кристалічної упаковки 4Б вздовж кристалографічної осі *a*.

**ВИСНОВКИ.** Розроблено методики синтезу, одержано ряд координаційних сполук кобальту (II) з етил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- та *трет*-бутилацетоацетатом у формі гідратів та сольватів. Одержані комплекси охарактеризовані у розчинах та у твердому стані. Виявлено, що комплекси кобальту (II) та естерів ацетооцтової кислоти з вторинним і третинним спиртами значно стійкіші, ніж їх аналоги з естерами первинних спиртів, що, скоріш за все, пов'язано не з електронодонорними властивостями спиртових фрагментів, а з їх впливом на внутрішньо- чи міжмолекулярні взаємодії одержаних сполук.

Методом РСА встановлено, що комплекс з циклогексилацетоацетатом біядерний з викрив-

лено-октаедричним (Об) оточенням атомів кобальту. Подібну будову для  $\beta$ -кетоестератів Со (II) зафіксовано вперше. Подібність спектроскопічних характеристик комплексу з циклогексил-ацетоацетатом та інших синтезованих сполук дає підставу зробити висновок про їх аналогічну будову у розчинах і твердому стані.

**РЕЗЮМЕ.** Разработаны методики синтеза и получен ряд координационных соединений кобальта (II) с этил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- и *tert*-бутилацетоацетатом в виде гидратов и сольватов этанола. Соединения исследованы в растворах и твердом состоянии. Впервые структурно охарактеризован биядерный комплекс Со(II) с циклогексилацетоацетатом: триклинная сингония, пространственная группа *P*-1;  $a=7.7818(5)$ ,  $b=12.4450(8)$ ,  $c=13.0075(9)$  Å;  $\alpha=88.390(5)$ ,  $\beta=77.827(5)$ ,  $\gamma=80.751(4)$  град.

**Ключевые слова:** кобальт, кетоэфир, циклогексил-ацетоацетат, биядерная структура, РСА, сольват, гидрофобные взаимодействия, донорные свойства.

**SUMMARY.** Synthesis methods have been developed for coordination compounds of cobalt (II) with ethyl-, *n*-hexyl-, *n*-dodecyl-, cyclohexyl- and *tert*-butyl-acetoacetate as hydrates and ethanolsolvates, and a number of them have been obtained. The compounds have been investigated in solutions and in the solid state. A binuclear Co(II) complex with cyclohexylacetoacetate has been structurally characterized for the first time: crystal system — triclinic, space group — *P*-1;  $a=7.7818(5)$ ,  $b=12.4450(8)$ ,  $c=13.0075(9)$  Å;  $\alpha=88.390(5)$ ,  $\beta=77.827(5)$ ,  $\gamma=80.751(4)$  deg.

**Keywords:** cobalt, keto ester, cyclohexylacetoacetate, binuclear structure, XRD, solvate, hydrophobic interactions, donor properties.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Fujii E., Torii H., Tomozawa A. et al. // J. Materials Science. -1995. -**30**. -P. 6013—6018.
2. Barreca D., Massignan C., Daolio S. et al. // Chem. Materials. -2001. -**13**. -P. 588—593.

3. Wei Zh., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. // Chem. Sci. -2014. -**5**. -P. 813—818.
4. Sechi M., Bacchi A., Carcelli M. et al. // J. Med. Chem. -2006. -**49**, № 14. -P. 4248—4260.
5. Mastroilli P., Nobile C.F. // J. Molec. Catal. -1994. -**94**. -P. 19—26.
6. Iqbal J., Kumar P., Manogaran S. // Tetrahedron Lett. -1989. -**30**, № 35. -P. 4701—4702.
7. Zhang Zh.-H., Hu J.-Y. // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -**17**, № 7. -P. 1447—1451.
8. Iqbal J., Srivastava R.R., Amin Khan M. // Tetrahedron Lett. -1990. -**31**, № 10. -P. 1485—1486.
9. Kawaguchi Sh. // Coord. Chem. Rev. -1986. -**70**. -P. 51—84.
10. Van Leeuwen P.W.N.M. // Rev. Trav. Chim. Pays-Bas. -1968. -**87**. -P. 396—402.
11. Turra N., Neuenschwander U., Baiker A. et al. // Chem. Eur. J. -2010. -**16**. -P. 13226—13235.
12. Волнянская Р.И., Михальчук В.М., Николаевский А.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 1. -С. 206—209.
13. Harris Ph. G., Houghton R. P., Taylor Ph.L. // Polyhedron. -1997. -**16**, № 15. -P. 2651—2658.
14. Harris Ph.G., Houghton R.P. // Ibid. -1992. -**11**, № 22. -P. 2951—2960.
15. Hay R.W., Caughley B.P. // Aust. J. Chem. -1967. -**20**. -P. 1829—1839.
16. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. // Acta Cryst. E. -2014. -**70**. -P. 483—485.
17. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilnitska O.L., Pekhnyo V.I. // Tetrahedron Lett. -2008. -**49**. -P. 1645—1647.
18. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc. -2007. -Madison, Wisconsin, USA.
19. SADABS. Bruker AXS Inc. -2001. -Madison, Wisconsin, USA.
20. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. -2008. -**64**. -P. 112—122.
21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
22. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. -М.: Высш. шк., 1971.
23. Sasaki Y. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. -1980. -**58**, № 2. -P. 187—192.
24. Hashagen J.T., Fackler J.P.Jr. // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**. -P. 2821—2824.
25. Cotton F.A., Elder R.C. // Inorg. Chem. -1966. -**5**, № 3. -P. 423—429.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 16.12.2015