

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, М. Д. МАЗУС, Э. В. ПОПА,  
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, В. Н. БИЮШКИН  
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХЛОРИДА ХЛОРО-**  
**(ЭТИЛЕНДИАМИН)-(ДИЭТИЛЕНТРИАМИН)-КОБАЛЬТА (III)**

Как известно, при реакциях замещения лигандов во внутренней координационной сфере  $\text{Co(III)}$ -амминов часто происходят изменения конфигурации комплекса. В случае полидентатных лигандов последние также могут претерпевать пространственные видоизменения при реакциях замещения. Для изучения конфигурации линейных полиаминов во внутренней координационной сфере и возможных перестроек комплексов  $\text{Co(III)}$ , в частности, указанных лигандов, нами начато исследование комплексов кобальта(III) с диэтилентриамином. Молекула dien может иметь планарную форму (транс-) или занимать одну грань октаэдра (цис-форма). Обе конфигурации обнаружены в расшифрованных ранее структурах (<sup>1-3</sup>).

В качестве объекта исследования выбраны кристаллы  $[\text{CoCl}_2(\text{dien})]\text{Cl}_2$ . Соединение было получено тремя способами: а) действием диэтилентриамином на зеленый  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]\text{Cl}$ , б) действием этилендиамином на  $[\text{CoCl}_2\text{dien}]\text{Cl}$  и в) действием этилендиамином на  $[\text{CoCl}_2\text{NH}_3\text{dien}]\text{Cl}$ . Исходя из химических и спектральных данных, лиганду dien в  $[\text{CoCl}_2\text{dien}]\text{Cl}$  приписана планарная конфигурация (<sup>4</sup>). Можно предполагать, что такую же форму молекула dien имеет и в соединении  $[\text{CoCl}_2\text{NH}_3\text{dien}]\text{Cl}$ , так как оно имеет характерный для транс-дигалогенотетраамминов  $\text{Co(III)}$  зеленый цвет. На основании дебаеграмм был сделан вывод, что все три продукта после перекристаллизации из водного раствора, подкисленного соляной кислотой, идентичны.

Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования были получены по методике, описанной ранее (<sup>5</sup>). Параметры моноклинной элементарной ячейки определены по рентгенограммам вращения вокруг основных направлений в камере РКВ-86 (Со-излучение) и равны:  $a = 14,32$ ,  $b = 7,76$ ,  $c = 12,3$  Å,  $\beta = 101^\circ$ . Вычисленная плотность для 4 формульных единиц в ячейке  $d_{\text{теор}} = 1,6$  г/см<sup>3</sup>. Экспериментальным материалом послужили развертки слоевых линий  $h0l - h6l$  (КФОР, Мо-излучение),  $hk0$ ,  $hk1$  (гонометр Вейсберга, Со-излучение) и  $0kl$  (прецессионная камера ИК АН СССР, Мо-излучение). Интенсивности 1070 ненулевых и независимых рефлексов оценены визуально по маркам почернения с шагом шкалы  $2^{1/4}$ . При расчете структурных факторов учтены кинематический и поляризационный факторы, поправка на поглощение не вводилась. Систематические погасания (присутствуют рефлекс только с четной суммой индексов  $h$  и  $k$ ) соответствуют одной из трех федоровских групп для дифракционного класса  $C2/m$ .

Структура расшифрована методом тяжелого атома, координаты атомов уточнены методом наименьших квадратов с использованием интенсивностей 990 независимых и отличных от нуля отражений с 7 слоевых линий вращения вокруг оси  $b$  ( $\sin \theta / \lambda \leq 0,7$  Å<sup>-1</sup>). Уточнение велось независимо в рамках групп  $C2$  и  $C2/m$ . Фактор расходимости на данной стадии уточнения для первой группы равен 14,3%, для второй 14,8%. Разница в полученных факторах расходимости недостаточна для того, чтобы сделать выбор федоровской группы, однако анализ полученных обоими путями межатомных расстояний позволяет отдать некоторое предпочтение голоэдрической группе, в рамках которой межатомные расстояния и валентные углы несколько ближе к стандартным. Поэтому при описании структуры мы остановились на группе  $C2/m$ .

Структурными единицами являются мономерные комплексные ионы  $[\text{CoCl}(\text{dien})]^{2+}$  и два кристаллографически независимых внешних иона хлора (рис. 1).

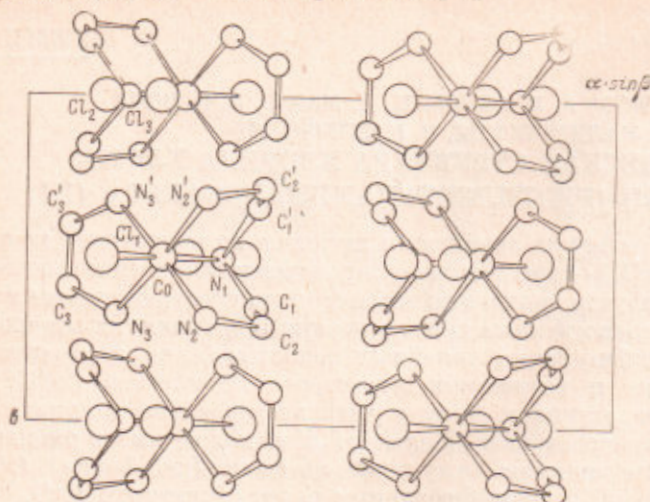


Рис. 1. Проекция структуры  $[\text{CoCl}(\text{dien})]\text{Cl}_2$  на плоскость (001)

и внутри координируемых молекул) согласуются с литературными данными<sup>(1-3)</sup> и имеют следующие значения:  $\text{Co}-\text{Cl} = 2,27$ ,  $\text{Co}-\text{N} = 1,94 \div 1,99$ ,  $\text{N}-\text{C} = 1,49-1,55$  Å. Углы лиганд- $\text{Co}$ -лиганд близки к  $90^\circ$ . Средние значения углов  $\text{CoNC}$  и  $\text{NCC}$  в хелатных циклах равны  $110^\circ$ . Уточнение структуры продолжается.

Из полученных результатов следует, что в кобальт(III)-амминах тридентатный лиганд — диэтилентриамин может иметь различные пространственные конфигурации и что его конфигурация способна изменяться при реакциях замещения во внутренней координационной сфере.

Было начато также исследование соединения  $[\text{CoBr}(\text{en})(\text{dien})]\text{Br}_2$ , полученного действием диэтилентриамином на зеленый продукт  $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_2\text{en}]\text{Br}$ <sup>(3)</sup>. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки:  $a = 14,48$ ,  $b = 8,05$ ,  $c = 12,58$  Å  $\beta = 101^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ввч}} = 2,24$  г/см<sup>3</sup>. Подobie элементарных ячеек, близость параметров, а также общий вид дифракционных картин для зоны  $h0l$  позволяют предположить изоструктурность данного бромида с исследованным хлоридом.

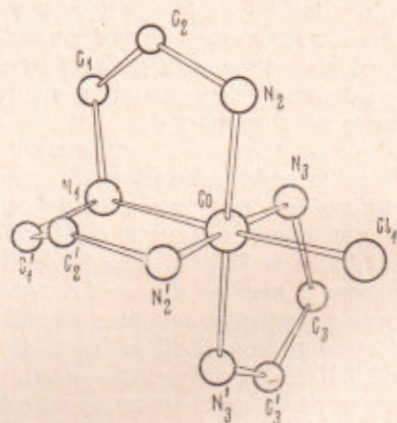


Рис. 2. Конфигурация комплексного иона  $[\text{CoCl}(\text{dien})]^{2+}$

Институт химии Академии наук МССР  
Институт прикладной физики  
Академии наук МССР  
Кишинев

Поступило  
24 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Y. Kushi, K. Watanabe, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2985 (1967). <sup>2</sup> F. A. Cotton, R. M. Wing, Inorg. Chem., 4, 314 (1965). <sup>3</sup> F. A. Cotton, D. C. Richardson, Inorg. Chem., 5, 1851 (1966). <sup>4</sup> P. H. Crayton, J. A. Mattern, J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 248 (1960). <sup>5</sup> Э. В. Попа, М. Д. Мазус, В. Н. Блюшкин, Сборн. Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа, Изд. АН МССР, Кишинев, 1969, стр. 43.