

УДК 546.733 + 548.736

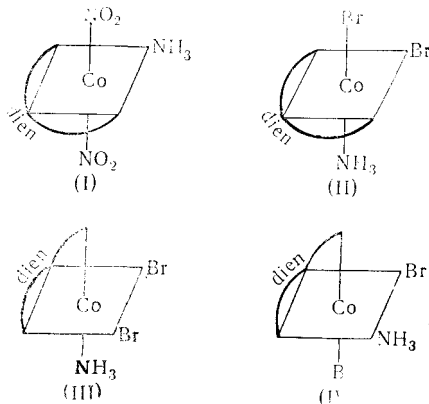
ХИМИЯ

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, М. Д. МАЗУС, Э. В. ПОПА,
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, В. Н. БИЮШКИН

О КОНФИГУРАЦИИ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА В КОМПЛЕКСАХ КОБАЛЬТА (III)

Известны октаэдрические комплексы, в которых диэтилентриамин имеет как меридиональную (1, 2, 6) (¹⁻³), так и гранную (1, 2, 3 или *fac*) (⁴⁻⁶) конфигурации. У координационных соединений кобальта (III) очень часто при реакциях замещения во внутренней сфере имеет место изменение пространственной конфигурации комплекса. В случае соединений, содержащих NH_3 или en , это проявляется в изменении расположения лигандов относительно друг друга. Для соединений с диэтилентриамином (*dien*) при реакциях замещения во внутренней сфере можно ожидать также изменения пространственной конфигурации этого лиганда.

Нами были изучены реакции одного из изомерных соединений $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{dien}]\text{Cl}$ с хлористоводородной (⁷) и бромистоводородной кислотами. Катиону $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{dien}]^+$ на основании спектров поглощения в у.-ф. области приписывается строение (I) (⁸). При действии бромистоводородной кислотой на $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{dien}]\text{Cl}$ обе NO_2 -группы замещаются на бром. В зависимости от условий образуются два изомерных дибромобромида состава $[\text{CoBr}_2\text{NH}_3\text{dien}]\text{Br} \cdot \text{HBr}$ — один зеленого цвета, другой фиолетового. В зеленом дибромобромиде, как и в зеленом дихлорхлориде (⁷), *dien* сохраняет *mer*-конфигурацию. Фиолетовому бромиду можно приписать одну из трех конфигураций (II — IV).



С целью определения конфигурации фиолетового дибромобромида было решено провести его рентгеноструктурное исследование. Для получения монокристаллов 0,5 г дибромобромида растворялись в 50 мл теплой (50 — 60°) воды и раствор фильтровался в равный объем 40% бромистоводородной кислоты. При стоянии из раствора выпали кристаллы фиолетового цвета, но отличающиеся по огранке, дебаграммам, и.-к. спектрам от исходного дибромобромида. Состав их отвечает формуле $\text{CoBr}_3\text{NH}_3\text{dienH}_2\text{O}$.

Найдено %: Co 13,42; C 11,14; H 4,37; N 12,90; Br 54,52
Вычислено %: Co 13,50; C 11,04; H 4,20; N 12,85; Br 54,71

Этому соединению можно было приписать формулу $[\text{CoBr}_2\text{NH}_3\text{dien}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (V) или $[\text{CoBrNH}_3\text{dienH}_2\text{O}]\text{Br}_2$ (IV).

По форме кристаллы представляют собой комбинации пинакоида и двух ромбических призм со взаимно перпендикулярными осями. Каждая из этих осей направлена вдоль короткой диагонали основания другой призмы. Одна из призм представлена всеми гранями, другая — только двумя гранями. Вдоль длинной диагонали четко выраженной призмы проходит микрокри-

сталлографическая двойная ось, требуемая ею симметрия в макропредставлении нарушается отсутствием двух граней у второй призмы.

Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки определены по рентгенограммам вращения вокруг основных направлений и равны: $a = 12,1$; $b = 9,2$; $c = 12,1$ Å; $\beta = 102^\circ$. Угол моноклинности определен по развертке $h0l$. В ячейке содержится 4 формуль-

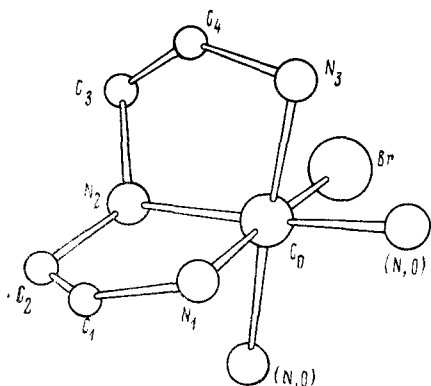


Рис. 1. Конфигурация комплексного иона $[\text{CoBrNH}_3 \text{ dien H}_2\text{O}]^{2+}$

ных единицы приведенного выше состава. Рассчитанная для этого содержания плотность равна $2,28 \text{ г/см}^3$. В экспериментальном наборе интенсивностей зафиксированы зональные и сериальные погасания: рефлексy типа $0k0$ присутствуют с $k = 2n$, а отражения $h0l$ — с $h + l = 2n$. Это соответствует пространственной группе $P2_1/n$. В эквинаклонном гониометре Вейсенберга (Со-излучение $\sin \theta / \lambda \leq 0,55 \text{ Å}^{-1}$) получены развертки слоевых линий $h0l$ — $h6l$, $0kl$, $hk0$ и hkl . Интенсивности отражений оценены по маркам почернений с шагом шкалы $2^{1/4}$. Из интенсивностей исключены кинематический и поляризационный факторы. Была введена поправка по Филиппсу⁽⁹⁾ для ненулевых слоевых $h1l$ — $h6l$. Поправка на поглощение не вводилась. Экспериментальный материал состоял из 1300 ненулевых и несвязанных симметрий структурных факторов.

Тяжелые атомы были локализованы по обычным и взвешенным проекциям функции Паттерсона. Дальнейшая расшифровка структуры выполнена методом последовательных приближений к электронной плотности. Локализовать атомы углерода и тем самым зафиксировать молекулу dien удалось лишь на трехмерном синтезе $\rho(xyz)$. Уточнение структуры проведено методом наименьших квадратов до фактора расходимости $R = 0,116$. На данной стадии не была предпринята специальная попытка дифференцировать молекулы воды и аммиака. Молекула dien занимает три вершины координационного октаэдра, расположенные на одной грани, и имеет *fac*-конфигурацию. Атом Br находится в транс-положении к одной из концевых аминогрупп диэтилентриамина (рис. 1).

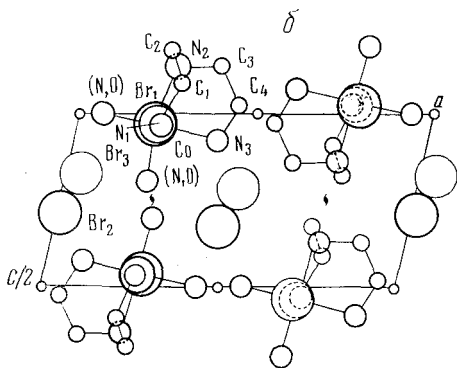
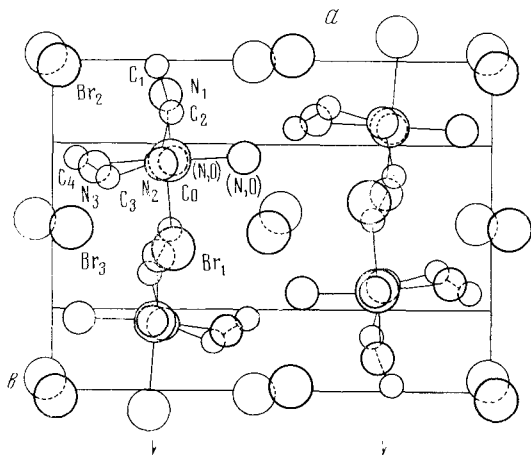


Рис. 2. Проекция структуры на плоскости xy (а) и xz (б)

На рис. 2 представлены проекции структуры на плоскости xy и xz . Структурными единицами являются мономерные комплексные ионы $[\text{CoBrNH}_3\text{dienH}_2\text{O}]^{2+}$ и два кристаллографических независимых внешне-сферных иона брома.

Таким образом, продукт «перекристаллизации» фиолетового дибромобромидом является бромидом бромоаммин-(диэтилентриамин)-аквакобальта (III) и имеет формулу (VI). Обращает на себя внимание легкость, с которой происходит замещение на воду одного брома в катионе $[\text{CoBr}_2\text{NH}_3\text{dien}]^+$.

Бромид $[\text{CoBrNH}_3\text{dienH}_2\text{O}]\text{Br}_2$, как и ранее расшифрованный хлорид $[\text{CoClendien}]\text{Cl}_2$ ⁽⁶⁾, содержит во внутренней сфере диэтилентриамин *fac*-конфигурации. Оба эти соединения получаются в результате многостадийных превращений из $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3\text{dien}]$, содержащего диэтилентриамин *mer*-конфигурации. Таким образом, при некоторых реакциях замещения во внутренней сфере координационных соединений кобальта (III) трехдентатный лиганд *dien* меняет свою конфигурацию.

Институт химии
Академии наук МССР

Поступило
27 VII 1971

Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Y. Kushi, K. Watanabe, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2985 (1967). ² F. S. Stephens, J. Chem. Soc. A, **1969**, 883. ³ F. S. Stephens, J. Chem. Soc. A, **1969**, 2233. ⁴ F. A. Cotton, R. M. Wing, Inorg. Chem., **4**, 314 (1965). ⁵ F. A. Cotton, D. S. Richardson, Inorg. Chem., **5**, 1851 (1966). ⁶ А. В. Аблов, М. Д. Мазус и др., ДАН, **194**, 821 (1970). ⁷ А. В. Аблов, Э. В. Попа, ЖНХ, **17**, в. 11 (1971). ⁸ P. H. Crayton, J. A. Mattern, J. Inorg. and Nucl. Chem., **13**, 248 (1960). ⁹ D. C. Phillips, Acta crystallogr., **9**, 819 (1956).