

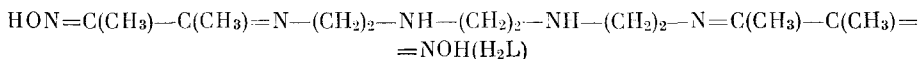
УДК 546.733+548.736

ХИМИЯ

М. Д. МАЗУС, В. Н. БИЮШКИН, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
В. Н. КАФТАНАТ, Н. И. БЕЛИЧУК, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ Co(III) С ШИФФОВЫМ
ОСНОВАНИЕМ ДИАЦЕТИЛМОНОКСИМА
И ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА

В ⁽¹⁾ были описаны координационные соединения кобальта(III) с шиффовым основанием диацетилмонооксима и триэтилентетрамина



типа $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})]\text{X}_3$ и $[\text{Co}(\text{L})]\text{X}$. Соединения первого типа выделяются из кислых спиртовых растворов, а соединения второго типа — из растворов, к которым добавлено слабое основание. При дальнейшем изучении взаимодействия H_2L с солями кобальта было выделено соединение состава $[\text{Co}(\text{HL})]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Оно получено из спиртового раствора бромиды кобальта и H_2L , подкисленного бромистоводородной кислотой с добавлением нескольких капель воды.

Найдено %: Co 9,57; C 28,36; H 5,81; N 13,90; Br 26,22
CoC₁₄H₂₇N₆O₂Br₂·4H₂O Вычислено %: Co 9,78; C 27,90; H 5,81; N 13,95; Br 26,55

В этих соединениях H_2L ведет себя как гексадентатный лиганд. Поскольку для координации такого линейного лиганда в шести вершинах октаэдра можно построить четыре модели, было интересно изучить строение этих соединений рентгеноструктурным методом. Для исследования были взяты монокристаллы $[\text{Co}(\text{HL})]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Последние принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки измерены в камере РКВ-86 (Cu-излучение) с эталоном NaCl и равны: $a = 16,21 \pm 0,02$; $b = 22,65 \pm 0,03$; $c = 8,29 \pm 0,02$ Å; $\gamma = 129^\circ 40' \pm 30'$. $V = 2317$ Å³. Измеренная флотационным методом в смеси хлороформа и бромформа плотность $d = 1,69$ г/см³, вычисленная для четырех формульных единиц состава $[\text{Co}(\text{HL})\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ равна 1,70 г/см³.

В эквивалентном гониометре Вейсенберга на неотфильтрованном Co-излучении получены развертки слоевых линий $hk0-hk6$; $0kl-2kl$; $h0l-h2l$. Всего зарегистрировано и измерено 2100 ненулевых и независимых отражений. Интенсивности были измерены по маркам почернения с шагом 2° . В интенсивности введены поляризационный и кинематический фактор, поправка на растяжение пятен по Филлипсу ⁽²⁾. Поправка на поглощение не вошлась.

Зафиксированы зональные погасания: на развертке отсутствуют рефлексы с $k = 2n + 1$, что свидетельствует о наличии в кристалле плоскости скольжения b . Анализ синтезов функции Патерсона показал, что из двух возможных федоровских групп симметрии более вероятной является ацентричная группа Pb .

Структура уточнена м.п.к. по 1862 независимым отражениям до $R = 15,2\%$. Основными структурными единицами являются двухзарядные катионы $[\text{Co}(\text{HL})]^{2+}$ (рис. 1). Гексадентатный ион HL^- присоединяется к центральному атому кобальта шестью атомами азота, которые расположены приблизительно по вершинам октаэдра. Основа лиганда — триэтилентет-

рамин имеет цис- α -конфигурацию. Компланарно с внешними этилендиаминовыми хелатными циклами триеновой основы расположены циклы диацетилмоноксимов. Таким образом, из четырех возможных стерических моделей подтвердилась та, которая была уже предложена в ⁽¹⁾ как наиболее возможная. Группируясь, катионы $[\text{Co}(\text{HL})]^{2+}$ образуют двухрядные

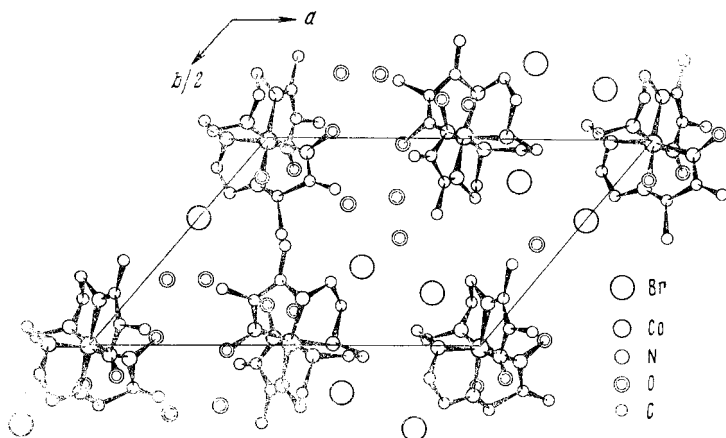


Рис. 1. Проекция структуры $[\text{Co}(\text{HL})]\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на плоскость (001)

колонки, параллельные оси моноклишности. Колонка составлена кристаллографически неэквивалентными катионами, которые приближенно связаны между собой псевдоцентром инверсии. Другая система псевдоцентров переводит колонки друг в друга, составляя из них плоские бесконечные сетки, параллельные плоскости (010). Отрицательные ионы брома служат связующим звеном колонок в сетках, а также последних между собой.

Институт химии
Академии наук МССР

Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
18 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, Н. И. Беличук, В. Н. Кафтапат, ЖНХ, 17, 749 (1972).
- ² D. C. Phillips, Acta crystallogr., 9, 819 (1956).