

УДК 541.49:546.733:546.97

ХИМИЯ

А. А. ДВОРКИН, Ю. А. СИМОНОВ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
О. А. БОЛОГА, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ТРАНС-ДИХЛОРО-БИС-(ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТО)-РОДИАТА (III)
ВОДОРОДА

Ранее нами была определена кристаллическая структура дихлоробис-(диметилглиоксимато)-кобальтата (III) водорода $H^+[CoCl_2(DH)_2]$ (1). В кристалле этой кислоты, так же как и в других координационных соединениях Co(III) с диметилглиоксимом — $[Co(DH)_2(NH_3)_2]NO_3$ (2); $NH_4[Co(SCN)_2(DH)_2] \cdot 3H_2O$ (3); $[CoCl(DH)_2NH_3]$ (4); $[CoCl(DH)_2SbPh_3]$ (5, 6) имеется экваториальный фрагмент Co — два остатка диметилглиокси-ма (DH) с двумя почти равными водородными связями O—H...O между кислородами оксимных групп. На основании данных, полученных фотометодом с визуальной оценкой интенсивностей, не представлялось возможным высказаться о том, как связан протон (внешний водород H^+) с анионом $[CoCl_2(DH)_2]^-$.

Можно было надеяться на успешное разрешение этого вопроса при использовании новой более совершенной техники эксперимента. С этой целью было исследовано строение кристаллов транс-дихлоробис-(диметилглиоксимато)-родиата (III) водорода. Монокристаллы получены из водного раствора подкисленного до $pH \sim 2$. Рентгенографическими методами фиксирована ромбическая сингония с параметрами элементарной ячейки: $a = 8,194 \pm 0,004$; $b = 14,622 \pm 0,003$; $c = 11,781 \pm 0,004$ Å. Пикнометрическая плотность (определена в толуоле) $\rho_{\text{эксп}} = 1,91$ г/см³, расчетная при $Z = 4$ состава $H[RhCl_2(DH)_2]$ равна $\rho_{\text{рент}} = 1,93$ г/см³; $\mu R = 0,95$.

Экспериментальный материал составили 845 ненулевых независимых отражений, снятых на автоматическом дифрактометре PI фирмы Syntex по методу $\theta - 2\theta$ с переменной скоростью сканирования (6–24 град/мин) на Mo-излучении ($\sin \theta / \lambda \leq 0,6$ Å⁻¹). Пересчет интенсивностей в $|F_{\text{мл}}|$ выполнен по программам А. Б. Товбиса на ЭВМ БЭСМ-4М. Поправки на поглощение не вводились. Погасания определяли две возможные пространственные группы $C_{2v}^5 = Pca2_1$ и $D_{2h}^2 = Pcat$. Анализ трехмерного распределения функции Патерсона позволил отдать предпочтение ацентричной пространственной группе C_{2v}^5 , в рамках которой и велась расшифровка структуры. Структура решена методом тяжелого атома. Из трехмерного распределения функции Патерсона были определены координаты атомов Rh, Cl₁ и Cl₂. Дальнейшая расшифровка структуры велась методом последовательных приближений. Уточнение проведено методом наименьших квадратов (м.н.к.) по программе «Кристалл» (7) в изотропном приближении с использованием экспериментальных весовых функций до R-фактора 4,4%. Разностный синтез Фурье позволил локализовать 15 атомов водорода. Фактор недостоверности понизился до 3,7%. Уточнение (м.н.к.) координат атомов родия, хлора, кислорода, углерода и азота в анизотропном приближении по программам Мурадян (8) привело к R-фактору 2,3%. Координатные параметры базисных атомов (кроме водородов) приведены в табл. 1. Проекция структуры на плоскость yz представлена на рис. 1.

В комплексном анионе $[RhCl_2(DH)_2]^-$ атом родия по искаженному октаэдру окружен четырьмя атомами азота двух остатков диметилглиокси-

ма ($Rh-N_1=2,024$; $Rh-N_2=2,014$; $Rh-N_3=1,983$; $Rh-N_4=2,028$ Å) и двумя атомами хлора $Rh-Cl_1=2,330$; $Rh-Cl_2=2,336$ Å; четыре атома азота и атом Rh находится в плоскости $3,530x+10,917y+5,974z-2,804=0$ с отклонением от нее, не превышающим ошибки локализации атомов. Кислотороды оксимных групп и углероды метильных групп выходят из этой плоскости на $0,03-0,15$ Å. Хелатные углы N_1RhN_3 и N_2RhN_4 равны $77,7^\circ$.

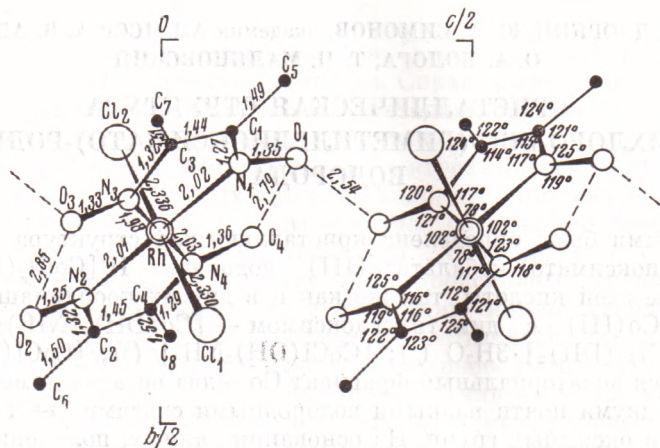


Рис. 1. Проекция структуры кристалла $H[RhCl_2(DH)_2]$ на плоскость yz (пунктир – водородные связи)

Расстояния и углы в молекулах диметилглиоксима не отличаются существенно от литературных ⁽¹⁻⁶⁾. В комплексе существуют два укороченных расстояния между кислородами оксимных групп $O_1-O_4=2,79$ Å и $O_2-O_3=2,85$ Å. Они несколько превышают ранее найденные молекулярные водородные связи в соединении $[RhCl(DH)_2PPh_3]$ $2,71$ и $2,62$ Å ⁽⁹⁾. Анализ расположения водородов на координатах O_1-O_4 и O_2-O_3 позволяет утверждать, что в этом соединении, так же как и в $H^+[CoCl_2(DH)_2]$, сохраняются обе внутрикомплексные водородные связи. Расстояния $O_1-N_1=2,12$; $O_4-N_4=0,80$; $O_2-N_2=0,80$; $O_3-N_3=2,07$ Å; $\angle O_1N_1O_4=142,5^\circ$, $\angle O_2N_2O_3=164^\circ$. Нумерация атомов водорода соответствует связанному с ним кислороду оксимных групп. Позиции атомов водорода на связях определены достаточно приближенно. Такое расположение водородов с образованием внутрикомплексной водородной связи позволяет однозначно расположить «внешний» водород кислоты на кратчайшей межмолекулярной

Таблица 1

Координатные параметры базисных атомов структуры $H[RhCl_2(DH)_2]$ (в скобках указаны стандартные отклонения)

АТОМ	x/a	y/b	z/c	АТОМ	x/a	y/b	z/c
Rh	0,0307(1)	0,2472(1)	0	O ₄	-0,2689(13)	0,2565(8)	0,1456(11)
Cl ₁	0,1480(5)	0,3669(3)	0,1020(5)	C ₁	0,2310(22)	0,1188(11)	0,1138(17)
Cl ₂	-0,0959(5)	0,1300(3)	-0,1018(5)	C ₂	-0,1739(21)	0,3764(12)	-0,1114(18)
N ₁	0,0944(16)	0,1595(7)	0,1250(10)	C ₃	0,3222(18)	0,1434(9)	0,0144(17)
N ₂	-0,0316(16)	0,3359(8)	-0,1230(11)	C ₄	-0,2670(19)	0,3482(9)	-0,0126(18)
N ₃	0,2476(18)	0,2036(8)	-0,0515(12)	C ₅	0,2834(20)	0,0480(11)	0,1972(17)
N ₄	-0,1929(16)	0,2898(8)	0,0512(12)	C ₆	-0,2336(27)	0,4470(12)	-0,1944(19)
O ₁	-0,0025(14)	0,1522(8)	0,2172(11)	C ₇	0,4909(21)	0,1062(11)	-0,0093(21)
O ₂	0,0628(14)	0,3595(8)	-0,2119(11)	C ₈	-0,4357(19)	0,3843(10)	0,0182(19)
O ₃	0,3158(13)	0,2365(8)	-0,1454(10)				

связи $O_1-O_3=2,54 \text{ \AA}$. Расстояние $O_1-H_1=1,04$; $O_3-H_1=1,69 \text{ \AA}$; $\angle O_1H_1O_3=136^\circ$. Таким образом, структуру можно описать как цепочечную, где отдельные комплексные анионы $[\text{RhCl}_2(\text{DH})_2]^-$ объединены сильными водородными связями ($2,54 \text{ \AA}$) в ленту, параллельную оси z .

По аналогии можно предположить, что и в структуре транс-дихлоробис-(диметилглиоксимато)-кобальтата (III) водорода «внешний» водород локализован у одного из кислородов оксимных групп остатков диметилглиоксима. Как и в соединении $\text{H}^+[\text{RhCl}_2(\text{DH})_2]$ он может принимать участие в образовании структуры цепочечного типа (¹).

Авторы выражают глубокую признательность акад. Н. В. Белову за предоставленную возможность проведения эксперимента на рентгендифрактометре и М. А. Симонову за помощь при проведении эксперимента.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР

Поступило
21 III 1974

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Симонов, А. А. Дворкин и др., ДАН, т. 210, 615 (1973). ² K. S. Viswanathan, N. R. Kunchur, Acta crystallogr., v. 12, 1027 (1961). ³ И. Д. Самусь, Н. В. Белов, ДАН, т. 193, 333 (1970). ⁴ Т. И. Малиновский, Ю. А. Симонов, Б. М. Щедрин, Кристаллография, т. 14, 995 (1971). ⁵ А. В. Аблов, М. М. Богошанский и др., ДАН, т. 206, 863 (1972). ⁶ М. М. Богошанский, Ю. А. Симонов, Т. И. Малиновский, Изв. АН МССР, серия физико-технич. и математич., № 2 (1973). ⁷ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Кристаллография, т. 15, 1127 (1970). ⁸ Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, 75 (1973). ⁹ F. A. Cotton, I. G. Norman, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 80 (1970).