

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

СТРОЕНИЕ ОСНОВАНИЯ ДИПИРИДИНОВОГО ДИОКСИМИНА КОБАЛЬТА (III)

При добавлении щелочи к водному раствору соли бис-(диметилглиоксимато)-дипиридинкобальта Л. А. Чугаев получил свободное основание в виде желто-бурого мелкокристаллического порошка, весьма мало растворимого в воде. Высушенное в эксикаторе над серной кислотой вещество отвечало не нормальной форме $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Py}_2]\text{OH}$, а содержащей на 1 молекулу воды меньше. Так как отрыв протона мог произойти только от группировки $\text{Co}(\text{DH})_2$, то Чугаев приписал этому основанию формулу $[\text{Co}(\text{D}_2\text{H})\text{Py}_2]$. Такое предположение хорошо согласовалось с очень плохой проводимостью электрического тока водными растворами этого соединения (¹⁻³), а также существенным изменением кривой поглощения света соли $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Py}_2]\text{X}$ при добавлении небольшого избытка KOH (⁴).

Известно, что в большинстве комплексов, заключающих группировку $\text{Co}(\text{DH})_2$, имеются две симметрично расположенные относительно кобальта сильные внутримолекулярные водородные связи. Естественно было предположить, что при образовании основания одна из этих связей разрывается (⁴). Получить основание в виде монокристалла при добавлении щелочи к раствору соли не удалось. Зато при медленном испарении на воздухе разбавленных водных растворов основания удалось выделить хорошо ограниченные кристаллы. Состав их, однако, был $\text{Co}(\text{D}_2\text{H})\text{Py}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Найдено %: С 44,56; Н 5,49; N 17,39
Состав $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Вычислено %: С 44,82; Н 5,35; N 17,40; H_2O 7,46

Потеря в массе при нагревании на дериватографе (⁵) до 100°C 7,58%.

Для кристалла $\text{Co}(\text{D}_2\text{H})\text{Py}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была фиксирована рентгенографическими методами триклинная сингония с параметрами элементарной ячейки $a=9,009$ (3); $b=21,025$ (5); $c=8,742$ (1) Å; $\alpha=98^\circ 20'$ (1'); $\beta=98^\circ 38'$ (1'); $\gamma=90^\circ 00'$ (1'). Определенная плотность $\rho_{\text{теор}}=1,52$ г/см³; вычисленная при трех формульных единицах состава $\text{Co}(\text{D}_2\text{H})\text{Py}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\rho_{\text{теор}}=1,49$ г/см³. Возможны две пространственные группы $C_1=P1$ и $C_1=P\bar{1}$.

Для съемки была выбрана пластинка размерами $0,02 \times 0,05 \times 0,1$ мм³ выстированная вдоль оси c (удлинение). Экспериментальный материал составили около 2300 независимых ненулевых $|F_{hkl}|$ ($L=0-9$; $\sin \theta/\lambda \leq 0,6$ Å⁻¹), полученных в эквинаклонном автоматическом дифрактометре типа ДАР-УМ, управляемым вычислительной машиной «Днепр-1». На экваториальной слоевой плоскости ($hk0$) снимались эквивалентные отражения с последующим усреднением (⁶). Поправки на поглощение и экстинкцию не вводились. Для всех дальнейших расчетов были использованы экспериментальные весовые множители. На первом этапе исследования было построено трехмерное распределение функции межатомных векторов $P(uvw)$. Ее анализ (четко выявившийся вырожденный ромб Мамедова — Белова (⁷)) указывал на голоэдрическую федоровскую группу $C_1=P\bar{1}$, в рамках которой и велась расшифровка структуры. Три формульные единицы в центросимметричной ячейке неминуемо приводят к тому, что атомы кобальта занимают две разные позиции — однократную 1(a) и двукратную 2(i). Дальнейшая работа над структурой велась методом тяже-

лого атома; уточнение проведено методом наименьших квадратов в изотропном приближении по программам «Кристалл» до $R_{int} = 8,5\%$. Проекция кристаллической структуры на плоскость xy представлена на рис. 1. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 1.

Структура состоит из комплексов двух типов и молекул воды, связанных в кристалле сложной системой водородных связей. Первый тип комп-

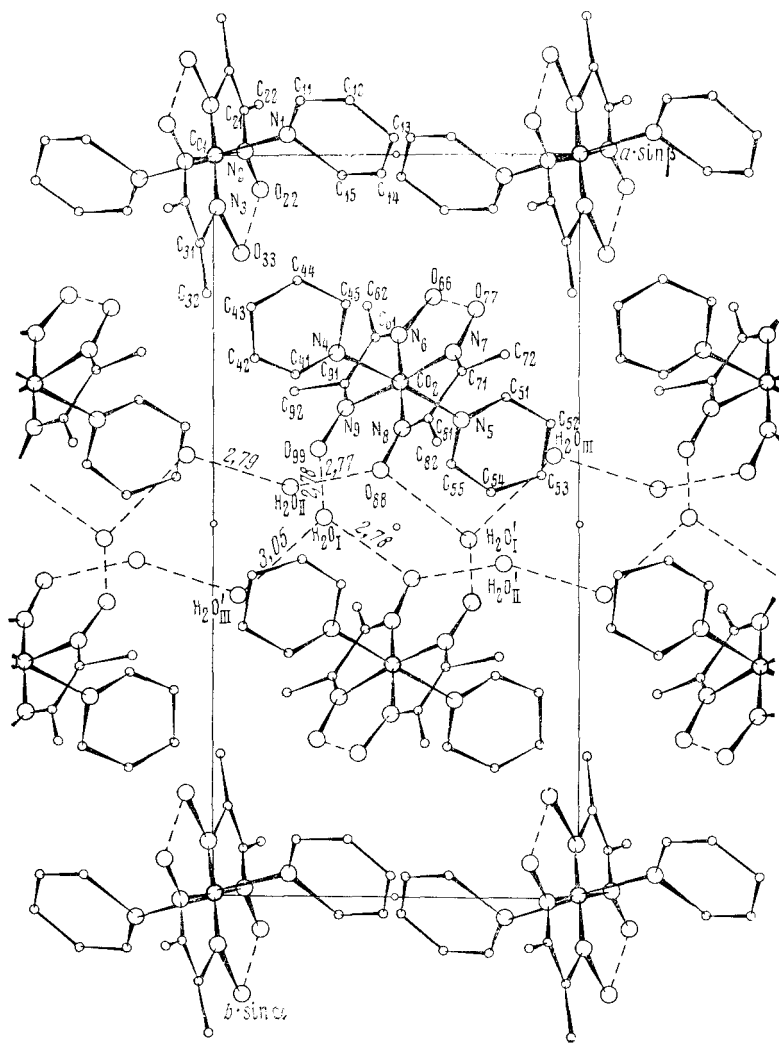


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры на плоскость xy . Пунктиром показаны вероятные водородные связи

лексов — центросимметричный — имеет обычное для $1,6-[Co(DH)_2AB]$ строение (⁸⁻¹¹) с двумя равными внутрикмплексными водородными связями $O-O = 2,64 \text{ \AA}$. Атом кобальта по слегка искаженному октаэдру (за счет хелатных углов $N_1CoN_2 = 80^\circ 20'$) окружен шестью атомами азота с практически равными расстояниями $Co-N = 1,95 \text{ \AA}$. Этот комплекс является катионом $[Co(DH)_2Py_2]^+$. Второй комплекс — ацентричный — принципиально отличается от первого неодинаковыми расстояниями между кислородами оксимных групп двух молекул диметилглиоксима $O_{68}-O_{77} = 2,45 \text{ \AA}$ и $O_{88}-O_{99} = 2,92 \text{ \AA}$. Увеличение расстояния $O_{88}-O_{99}$ указывает на потерю протона и разрыв внутрикмплексной водородной связи, что приводит к нейтральному комплексу $[Co(D_2H)Py_2]^0$.

Как в комплексном катионе, так и в нейтральном комплексе межатомные расстояния и валентные углы в остатках диметилглиоксима и в координационном полиэдре кобальта (табл. 1) принципиально не отличаются от данных в (8-11). В обоих комплексах центральные фрагменты Co — четыре азота двух остатков диметилглиоксима плоские. Две молекулы пиридина в нецентросимметричном комплексе в пределах ошибки эксперимента составляют с плоскостью четырех атомов азота и атома кобальта

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния (А) и валентные углы (град.)
[Co(DH)₂Pу₂]⁺

Co ₁ — N ₁	= 1,966	N ₂ — C ₂₁	= 1,30
Co ₁ — N ₂	= 1,944	N ₃ — C ₃₁	= 1,32
Co ₁ — N ₃	= 1,948	C ₂₁ — C ₃₁	= 1,46
N ₂ — O ₂₂	= 1,33	C ₂₁ — C ₂₂	= 1,48
N ₃ — O ₃₃	= 1,33	C ₃₁ — C ₃₂	= 1,48
(C — N)Pу _{ср}	= 1,35	(C — C)Pу _{ср}	= 1,37
N ₁ — Co — N ₂	= 89,5°	N ₂ — Co — N ₃	= 80,3°
N ₁ — Co — N ₃	= 89,4°	N ₂ — Co — N ₃ '	= 99,7°

[Co(D₂H) Pу₂]⁰

Co ₂ — N ₄	= 1,954	N ₆ — C ₆₁	= 1,33
Co ₂ — N ₅	= 1,946	N ₇ — C ₇₁	= 1,25
Co ₂ — N ₆	= 1,915	N ₈ — C ₈₁	= 1,30
Co ₂ — N ₇	= 1,943	N ₉ — C ₉₁	= 1,31
Co ₂ — N ₈	= 1,959	C ₆₁ — C ₉₁	= 1,45
Co ₂ — N ₉	= 1,954	C ₇₁ — C ₈₁	= 1,50
N ₅ — O ₆₆	= 1,36	C ₆₁ — C ₆₂	= 1,52
N ₇ — O ₇₇	= 1,36	C ₇₁ — C ₇₂	= 1,51
N ₈ — O ₈₈	= 1,31	C ₈₁ — C ₈₂	= 1,50
N ₉ — O ₉₉	= 1,31	C ₉₁ — C ₉₂	= 1,48
(C — N ₄)Pу _{ср}	= 1,38	(C — C)Pу _{ср}	= 1,37
(C — N ₅)Pу _{ср}	= 1,37	(C — C)Pу _{ср}	= 1,38

двухгранный угол 90° и развернуты на угол 12°. В центросимметричном комплексе молекула пиридина составляет с экваториальной плоскостью двухгранный угол 71°.

Две молекулы [Co(D₂H)Pу₂] связаны в димерный фрагмент водородными связями между молекулами воды Н₂O_I и кислородами оксимных групп O₈₈ и O₉₉ (рис. 1). Далее, через молекулы Н₂O_{II} и Н₂O_{III} эти димеры объединяются в «стенки», параллельные плоскости *xz*. Присутствие в структуре комплексного катиона [Co(DH)₂Pу₂]⁺ заставляет предположить, что в элементарной ячейке кристалла одна из шести молекул воды заменена на ОН⁻-ион. Центросимметричная пространственная группа позволяет такую замену лишь при статическом распределении ОН⁻-иона и молекул воды в одной (или нескольких) кристаллографически независимых позициях. Таким образом, структура основания диоксимиана Со(III) построена из комплексных катионов [Co(DH)₂Pу₂]⁺ и отрицательно заряженных (за счет ОН-иона) «стенок», образованных нейтральными молекулами [Co(D₂H)Pу₂], ОН⁻-ионами и молекулами воды. Общую формулу изученного кристалла основания диоксимиана можно записать [Co(DH)₂Pу₂]⁺ОН⁻ · 2[Co(D₂H)Pу₂] · 5Н₂O.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Д. М. Хейкеру и всем сотрудникам группы дифрактометрии Института кристаллографии АН СССР за помощь в проведении эксперимента.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР

Поступило
22 II 1974

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Чугаев, Избр. тр., т. 1, Изд. АН СССР, 1954, стр. 87. ² Л. А. Чугаев, Ber., B. 39, 2692 (1906). ³ Л. А. Чугаев, А. Постников, ЖРХО, т. 42, 1466 (1910). ⁴ А. В. Аблов, ЖНХ, т. 3, 1118 (1958). ⁵ F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Zs. anal. Chem., B. 160, 241 (1958). ⁶ Д. М. Хейкер, Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов, Л., 1973. ⁷ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, т. 106, 462 (1956). ⁸ И. Д. Самусь, Н. В. Белов, ДАН, т. 193, 333 (1970). ⁹ K. S. Viswanathan, N. R. Kunchur, Acta crystallogr., v. 14, 675 (1961). ¹⁰ Ю. А. Симонов, А. А. Дворкин и др., ДАН, т. 210, 615 (1973). ¹¹ А. В. Аблов, М. М. Ботошанский и др., ДАН, т. 206, 863 (1972).