

И. Ф. БУРШТЕЙН, Ю. А. СИМОНОВ, Б. М. ЩЕДРИН,
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, В. Н. ШАФРАНСКИЙ
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРАТА
ТРАНС-БИС-ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТО(ТИОКАРБАМИД)
(ПАРАХЛОРАНИЛИН)КОБАЛЬТА (III)**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 2 X 1974)

В кристаллических структурах координационных соединений Co(III) с диметилглиоксимом, как правило, два остатка диметилглиоксима образуют пятичленные хелатные циклы, которые находятся в одной плоскости. А. В. Абловым и др. ⁽¹⁾ было найдено, что имеет место случай, когда два остатка диметилглиоксима выходят из одной плоскости и образуется изомер типа «полуоткрытой книги». Во время систематического изучения координационных соединений Co(III) с диметилглиоксимом проведено рентгеноструктурное исследование соединения состава $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]\text{NO}_3$. В соединениях этого типа значительный интерес представляет вопрос о влиянии серусодержащего лиганда на геометрические характеристики комплекса, в частности длину связи кобальт — транс-партнер молекулы тиомочевины.

Кристаллы получены из раствора нитрата-бис-диметилглиоксимато-ди(тиокарбамид)кобальта (III) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в этиловом спирте, куда прибавлен парахлоранилин. При охлаждении через 40—50 мин. выпадают хорошо ограниченные темно-коричневые кристаллы. Найдено % : С 33,15; Н 4,60; N 20,55. Для $\text{CoC}_{15}\text{H}_{24}\text{ClN}_8\text{O}_7$ вычислено % : С 33,40; Н 4,48; N 20,80.

Структура решена в рамках нестандартной пространственной группы $\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки $a=10,772(4)$; $b=11,860(7)$; $c=18,170(9)$ Å; $\alpha=87^\circ,26(4)$; $\beta=94^\circ,94(3)$; $\gamma=97^\circ,06(4)$, $V=2293,5$ Å³. В элементарной ячейке содержатся четыре формульные единицы состава $\text{CoC}_{15}\text{H}_{24}\text{ClN}_8\text{O}_7$. Переход к стандартной установке (пространственная группа $C_1=P\bar{1}$) с параметром $a=10,77$; $b=11,86$; $c=11,60$ Å; $\alpha=60^\circ 39'$; $\beta=70^\circ 44'$; $\gamma=97^\circ 04'$; $Z=2$ осуществляется с помощью матрицы перехода

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}.$$

Экспериментальный материал составили 2028 ненулевых независимых $F(hkl)$ ($I \geq 5\sigma(I)$), снятых на четырехкружном автоматическом дифрактометре «Sintex» $P\bar{1}$ на MoK_α -излучении (графитовый монохроматор) методом θ — 2θ с переменной скоростью сканирования 6—24 град/мин. При пересчете от $I(hkl)$ к $|F(hkl)|$ вводились поляризационный и угловой факторы, поправок на поглощение не учитывалось.

Структура решена методом тяжелого атома. Из анализа трехмерного распределения функции Патерсона локализованы атомы кобальта и серы. При анализе первых приближений трехмерных распределений электронной плотности применяли программы автоматического поиска лиганда с использованием кристаллохимических данных: стандартных расстояний и углов, взятых для координированных молекул диметилглиоксима. Уточнение проведено в изотропном приближении по программам ⁽²⁾ до $R(hkl)=7,6\%$, в анизотропном до $R(hkl)=5,0\%$ по программе ⁽³⁾. Атомы водорода локализованы из разностных синтезов электронной плотности, рассчитанных по программе «Кристалл». Координаты базисных атомов приведены в табл. 1. Коэффициенты в выражении анизотропного темпера-

турного фактора $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ приведены в табл. 2.

Кристалл построен из $[\text{Co}(\text{DH}_2(\text{Thio})(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}))^+ \text{-катионов и } \text{NO}_3^- \text{-анионов. Проекция структуры на плоскость } yz \text{ приведена на рис. 1. Координация вокруг кобальта октаэдрическая. В координационный октаэдр } \text{Co}^{3+} \text{ входят четыре атома азота двух диметилглиоксимато-ионов } (\text{Co}-\text{N}=1,90-1,93 \text{ \AA}), \text{ атом азота } p\text{-хлоранилина } (\text{Co}-\text{N}=2,08 \text{ \AA}) \text{ и атом}$

Таблица 1
Позиционные параметры структуры $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{NO}_3$
(в установке II)

АТОМ	x/a	y/b	z/c	АТОМ	x/a	y/b	z/c
Co	0,2056(1)	0,3105(1)	0,4677(1)	O ₇	0,4271(3)	0,5798(3)	0,5706(2)
Cl	0,4901(2)	0,0125(2)	0,7600(1)	C ₁	0,2768(2)	0,4808(3)	0,3671(2)
S	0,0035(1)	0,2952(1)	0,4181(1)	C ₂	0,2269(2)	0,5369(2)	0,4267(2)
N ₁	0,2750(2)	0,3726(1)	0,3791(1)	C ₃	0,3290(2)	0,5430(3)	0,2988(2)
N ₂	0,1883(2)	0,4660(1)	0,4790(1)	C ₄	0,2187(3)	0,6632(3)	0,4254(2)
N ₃	0,1334(2)	0,2500(1)	0,5572(1)	C ₅	0,1315(2)	0,1397(2)	0,5662(2)
N ₄	0,2252(2)	0,1546(2)	0,4584(1)	C ₆	0,1880(2)	0,0840(3)	0,5109(2)
N ₅	0,3818(2)	0,3390(1)	0,5242(1)	C ₇	0,0782(2)	0,0781(3)	0,6321(2)
N ₆	0,0554(2)	0,2040(2)	0,2940(2)	C ₈	0,2067(3)	-0,0393(3)	0,5119(2)
N ₇	-0,1493(2)	0,2050(2)	0,3111(2)	C ₉	-0,0273(3)	0,2281(2)	0,3344(2)
N ₈	0,3824(2)	0,6284(2)	0,6205(2)	C ₁₀	0,4126(3)	0,2582(3)	0,5828(2)
O ₁	0,3189(3)	0,3065(2)	0,3330(2)	C ₁₁	0,4734(3)	0,1655(3)	0,5645(2)
O ₂	0,1428(3)	0,5047(3)	0,5377(2)	C ₁₂	0,4994(3)	0,0843(3)	0,6197(2)
O ₃	0,0910(2)	0,3125(2)	0,6010(2)	C ₁₃	0,4636(3)	0,1098(3)	0,6916(2)
O ₄	0,2840(3)	0,1185(2)	0,4046(2)	C ₁₄	0,4088(2)	0,1945(2)	0,7120(2)
O ₅	0,3632(3)	0,7288(3)	0,6090(2)	C ₁₅	0,3835(3)	0,2735(3)	0,6538(2)
O ₆	0,3615(3)	0,5750(2)	0,6795(2)				

АТОМ	x/a	y/b	z/c	АТОМ	x/a	y/b	z/c	АТОМ	x/a	y/b	z/c
H ₁ (C ₃)	0,32	0,50	0,27	H ₉ (C ₇)	0,14	0,06	0,66	H ₁₇ (N ₆)	0,14	0,23	0,30
H ₂ (C ₃)	0,28	0,62	0,29	H ₁₀ (C ₈)	0,18	-0,04	0,56	H ₁₈ (N ₆)	0,09	0,16	0,31
H ₃ (C ₃)	0,44	0,55	0,31	H ₁₁ (C ₈)	0,18	-0,06	0,47	H ₁₉ (C ₁₁)	0,50	0,17	0,52
H ₄ (C ₄)	0,26	0,70	0,38	H ₁₂ (C ₈)	0,27	-0,06	0,50	H ₂₀ (C ₁₂)	0,52	0,04	0,60
H ₅ (C ₄)	0,22	0,68	0,47	H ₁₃ (O ₄)	0,35	0,26	0,36	H ₂₁ (C ₁₄)	0,40	0,21	0,76
H ₆ (C ₄)	0,14	0,68	0,40	H ₁₄ (O ₃)	0,12	0,38	0,62	H ₂₂ (C ₁₅)	0,35	0,35	0,66
H ₇ (C ₇)	0,04	0,12	0,64	H ₁₅ (N ₇)	0,16	0,84	0,74	H ₂₃ (N ₅)	0,37	0,42	0,54
H ₈ (C ₇)	0,08	0,03	0,62	H ₁₆ (N ₇)	0,20	0,77	0,67	H ₂₄ (N ₅)	0,42	0,36	0,49

Таблица 2
Параметры анизотропных тепловых колебаний базисных атомов ($\times 10^4$)

АТОМЫ	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}	АТОМЫ	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
Co	48	33	14	0	1	8	O ₇	103	115	11	-13	-27	17
Cl	148	72	24	70	21	13	C ₁	64	42	26	0	-23	14
S	90	108	20	-26	-51	10	C ₂	27	45	29	1	11	-25
N ₁	42	14	25	26	14	26	C ₃	74	69	17	24	56	38
N ₂	13	48	18	22	-15	-2	C ₄	44	14	58	16	-12	5
N ₃	24	34	-4	9	-3	6	C ₅	15	33	14	-21	19	5
N ₄	97	80	33	-21	-13	18	C ₆	55	16	26	-6	20	0
N ₅	59	63	30	28	1	-21	C ₇	87	72	17	-42	41	26
N ₆	71	58	25	15	-3	7	C ₈	108	-5	49	38	34	22
N ₇	66	54	23	14	-3	6	C ₉	85	69	29	18	-3	8
N ₈	35	71	24	66	-17	-33	C ₁₀	44	30	19	-9	23	-12
O ₁	107	73	17	33	-42	64	C ₁₁	24	51	38	23	8	-23
O ₂	106	58	26	71	-62	49	C ₁₂	32	72	57	12	4	-50
O ₃	199	205	40	54	-46	70	C ₁₃	61	97	34	-68	67	-64
O ₄	95	90	42	62	-43	49	C ₁₄	36	29	15	14	-6	-25
O ₅	26	52	33	26	-27	-38	C ₁₅	65	52	16	69	1	-1
O ₆	89	66	17	80	13	-11							

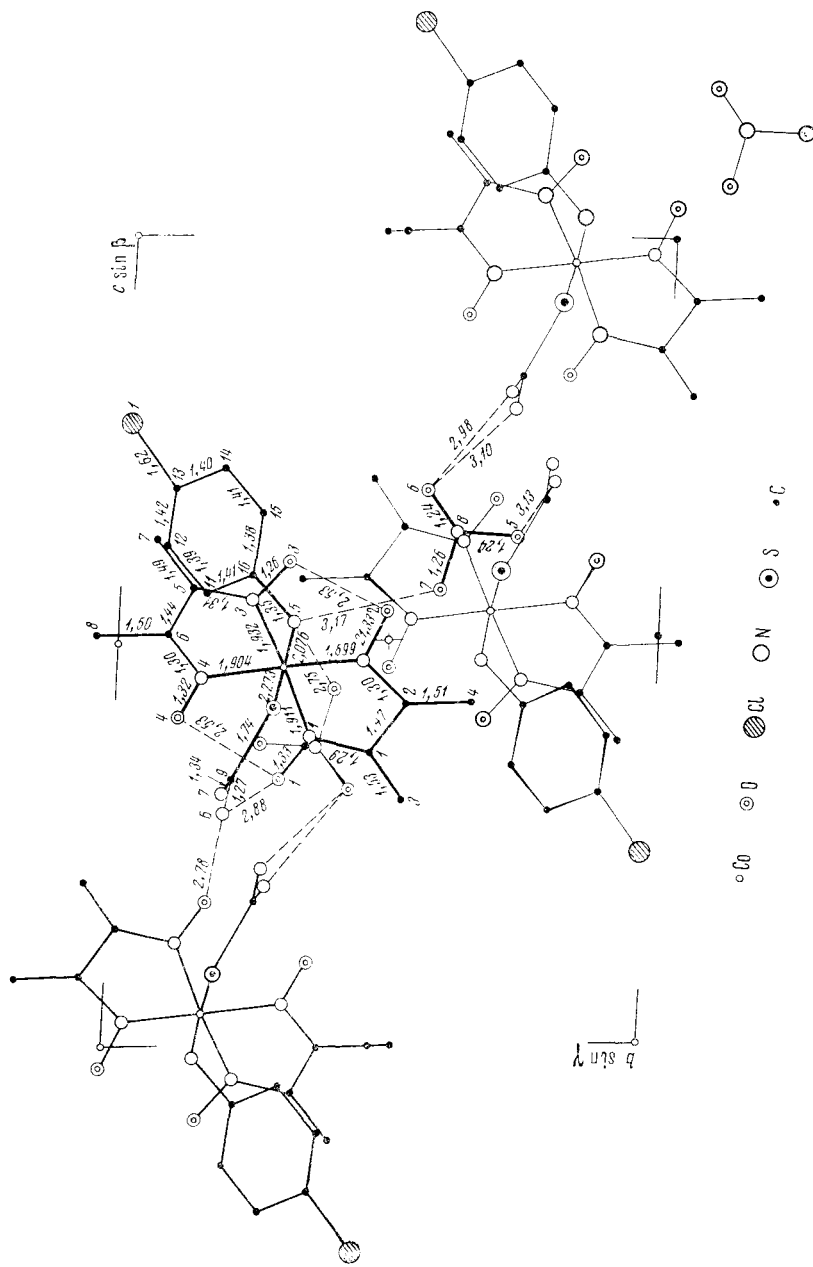


Рис. 1. Проекция структуры $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})(p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)]\text{NO}_3$ на плоскость yz . Пунктиром указаны вероятные водородные связи

серы молекулы тиомочевины ($\text{Co}-\text{S}=2,27 \text{ \AA}$). Основные межатомные расстояния приводятся на рис. 1; валентные углы представлены в табл. 3. Расстояния от атома Co до азота молекулы p -хлораанилина ($2,076 \pm 0,005 \text{ \AA}$) существенно больше, чем до атомов азота молекулы диметилглиоксима, образующих хелатный цикл (среднее $1,91 \text{ \AA}$).

В кристалле $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ (⁴) в координационном октаэдре Co^{3+} среднее расстояние $\text{Co}-\text{N}_{\text{DH}}=1,887 \text{ \AA}$, $\text{Co}-\text{N}_{\text{анилина}}=2,001 \text{ \AA}$. Если расстояния $\text{Co}-\text{N}_{\text{DH}}$ в нашей структуре и в (⁴) обычные для циклических координированных молекул диметилглиоксима, то расстояние до азота аминогруппы парахлораанилина существенно увеличено. В (⁵) указывалось на примере $\text{RCo}(\text{DH})_2\text{Lig}$, что транс-влияние в диоксимидах проявляется в увеличении длины связи между металлом и лигандом, расположенным на

Валентные углы (в градусах) в структуре

Координационный многогранник Co^{2+}				Молекулы диметилглиоксима			
$\text{N}_5-\text{Co}-\text{N}_1$	89,7	$\text{S}-\text{Co}-\text{N}_1$	94,7	$\text{Co}-\text{N}_1-\text{C}_1$	116,5	$\text{Co}-\text{N}_3-\text{C}_5$	113,3
$\text{N}_5-\text{Co}-\text{N}_2$	88,0	$\text{S}-\text{Co}-\text{N}_2$	85,8	$\text{Co}-\text{N}_1-\text{O}_1$	121,0	$\text{Co}-\text{N}_3-\text{O}_2$	122,1
$\text{N}_5-\text{Co}-\text{N}_3$	90,8	$\text{S}-\text{Co}-\text{N}_3$	84,7	$\text{O}_1-\text{N}_1-\text{C}_1$	122,5	$\text{O}_1-\text{N}_3-\text{C}_5$	124,6
$\text{N}_5-\text{Co}-\text{N}_4$	90,9	$\text{S}-\text{Co}-\text{N}_4$	95,3	$\text{N}_1-\text{C}_1-\text{C}_3$	122,8	$\text{N}_3-\text{C}_5-\text{C}_7$	120,7
$\text{N}_2-\text{Co}-\text{N}_4$	99,6	$\text{N}_1-\text{Co}-\text{N}_2$	81,1	$\text{N}_1-\text{C}_1-\text{C}_2$	112,9	$\text{N}_3-\text{C}_5-\text{C}_6$	116,1
$\text{N}_2-\text{Co}-\text{N}_3$	98,0	$\text{N}_3-\text{Co}-\text{N}_4$	81,4	$\text{C}_2-\text{C}_1-\text{C}_3$	124,3	$\text{C}_6-\text{C}_5-\text{C}_7$	123,1
$\text{Co}-\text{N}_3-\text{C}_{10}$	117,3	$\text{Co}-\text{S}-\text{C}_9$	116,4	$\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_4$	123,0	$\text{C}_5-\text{C}_6-\text{C}_8$	126,3
Молекула <i>p</i> -хлоранилина				$\text{C}_1-\text{C}_2-\text{N}_2$ 112,8 $\text{N}_2-\text{C}_2-\text{C}_4$ 124,2 $\text{C}_2-\text{N}_2-\text{O}_2$ 119,7 $\text{C}_2-\text{N}_2-\text{Co}$ 116,6 $\text{O}_2-\text{N}_2-\text{Co}$ 123,6 $\text{C}_3-\text{C}_6-\text{N}_4$ 111,7 $\text{N}_4-\text{C}_6-\text{C}_8$ 121,9 $\text{C}_6-\text{N}_4-\text{O}_1$ 119,7 $\text{C}_6-\text{N}_4-\text{Co}$ 117,3 $\text{O}_1-\text{N}_1-\text{Co}$ 122,7			
$\text{C}_{11}-\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$	122,4	$\text{C}_{14}-\text{C}_{15}-\text{C}_{10}$	121,5				
$\text{C}_{10}-\text{C}_{11}-\text{C}_{12}$	118,5	$\text{C}_{12}-\text{C}_{13}-\text{Cl}$	121,0				
$\text{C}_{11}-\text{C}_{12}-\text{C}_{13}$	117,5	$\text{C}_{14}-\text{C}_{15}-\text{Cl}$	113,0				
$\text{C}_{12}-\text{C}_{13}-\text{C}_{14}$	125,2	$\text{N}_5-\text{C}_{10}-\text{C}_{11}$	117,7				
$\text{C}_{13}-\text{C}_{14}-\text{C}_{15}$	114,9	$\text{N}_5-\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$	120,0				
Молекула тиомочевины							
$\text{S}-\text{C}_9-\text{N}_6$	125,1						
$\text{S}-\text{C}_9-\text{N}_7$	115,6						
$\text{N}_6-\text{C}_9-\text{N}_7$	119,2						
Молекула NO_3 -группа							
		$\text{O}_5-\text{N}_8-\text{O}_6$	122,7				
		$\text{O}_5-\text{N}_8-\text{O}_7$	118,2				
		$\text{O}_6-\text{N}_8-\text{O}_7$	119,1				

аксиальной координате. Увеличение расстояния $\text{Co}-\text{N}_{\text{анилина}}$ вызвано влиянием сильного транс-партнера молекулы тиомочевины (⁶⁻⁸).

Два пятичленных металлоцикла находятся в одной плоскости с максимальным отклонением от нее 0,014 Å, углероды метильных групп и кислороды оксимных групп выходят из нее до 0,14 Å.

В комплексе реализуются обычные для транс-диоксимнов внутрикомплексные водородные связи $\text{O}_1-\text{O}_4=2,35$ Å, $\text{O}_2-\text{O}_3=2,53$ Å. Расстояние 2,88 Å между азотом мочевины N_6 и кислородом O_1 оксимной группы диметилглиоксима можно рассматривать как внутрикомплексную водородную связь. Межмолекулярные контакты короче 3,20 Å указаны на рис. 1. Их можно трактовать как межмолекулярные водородные связи, где донорами выступают NH_2 -группы мочевины и аминогруппа молекулы пара-хлоранилина. Комплексные катионы и NO_3 -группы связаны ими в цепи, параллельные [111].

Авторы выражают признательность акад. Н. В. Белову за любезно предоставленную возможность проведения эксперимента на автодифрактометре.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
30 IX 1974

Научно-исследовательский вычислительный центр
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова
Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, М. М. Ботошанский и др., ДАН, т. 206, 863 (1972). ² А. В. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа, М., 1968.
³ Л. А. Мурадян, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 18, 75 (1973). ⁴ L. P. Battaglia, A. V. Corradi et al., Acta crystallogr., B, v. 30, 114 (1974). ⁵ Дж. Косра, Журн. Все-союз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 17, 420 (1972). ⁶ А. В. Аблов, Н. М. Самусь, ДАН, т. 123, 457 (1952). ⁷ В. Н. Шафранский, А. В. Аблов, ЖНХ, т. 11, 67 (1966). ⁸ J. E. Earley, J. G. Zimmerman, Inorg. and Nucl. Chem. Letters, v. 8, 687 (1972).