

УДК 541.621'49:546.733'18'86:547.442.2

ХИМИЯ

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, М. М. БОТОШАНСКИЙ, Ю. А. СИМОНОВ,
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, А. М. ГОЛЬДМАН, О. А. БОЛОГА

НОВЫЙ ВИД СТЕРЕОИЗОМЕРИИ У ТРАНС-ДИОКСИМИНОВ КОБАЛЬТА (III) С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ И ТРИФЕНИЛСТИБИНОМ

Ранее нами сообщалось (^{1, 2}), что трифенилфосфин, трифениларсин и трифенилстибин легко замещают воду в транс-ацидоаквадиоксиминовых кобальта (III), причем образуются соединения



Эти же комплексы были получены Шрауцером (³) по методике Л. А. Чугаева при окислении спиртовой смеси растворов CoX_2 , диметилглиоксима (DH_2) и ЭPh_3 . В дальнейшем нами было показано, что в обоих случаях соединения $[\text{CoX}(\text{DH})_2\text{ЭPh}_3]$ выделяются в виде смеси двух модификаций (I и II), различающихся рядом физико-химических свойств (⁴). В частности, модификация II значительно лучше растворима в органических растворителях, чем модификация I. В смеси преобладает модификация I. Описанное выше различие в растворимости веществ позволило выделить каждую модификацию в чистом виде. Так как соединения I и II различаются по свойствам не только в кристаллическом состоянии, но и в растворах, они не являются кристаллическими модификациями и было высказано предположение, что это цис-транс-изомеры.

Образование двух модификаций состава $[\text{CoX}(\text{DH})_2\text{PR}_3]$ наблюдалось также Коста с сотрудниками (⁵). Авторы считают, что это мономер и димер: транс- $[\text{CoCl}(\text{DH})_2\text{PR}_3]$ (I) и $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PR}_3)_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ (II).

Рентгенографическим исследованием кристаллов было найдено, что они, независимо от природы галогенов или атомов P, As, Sb, образуют два изоструктурных ряда (^{4, 6}). Для выяснения строения обеих модификаций было предпринято их рентгеноструктурное исследование. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы $[\text{CoCl}(\text{DH})_2\text{SbPh}_3]$ — I форма и $[\text{CoCl}(\text{DH})_2\text{PPh}_3]$ — II форма.

Темно-коричневые иглы модификации I принадлежат к ромбической сингонии и характеризуются параметрами элементарной ячейки: пространственная группа $D_2^4 = P2_12_12_1$; $a = 10,91 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 14,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 17,48 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{кинн}} = 1,63 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 1,65 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$. Экспериментальный материал составляли развертки слоевых линий типа Hkl ($H = 0-8$) и hKl ($K = 0-1$), снятых в эквинаклонном рентгенометре Вайссенберга (CoK_α -излучение) методом кратных экспозиций (всего около 2000 ненулевых отражений от Hkl). Интенсивности оценивались по маркам почернения с шагом $2^{1/4}$. При пересчете от интенсивностей к структурным амплитудам вводились кинематический и поляризационный факторы, а также учитывалась поправка по Филлипсу (⁷). Поправка на поглощение не вводилась.

Из трехмерного распределения функций межатомных векторов $P(nvw)$ были надежно локализованы три «тяжелых» атома: Sb, Co, Cl. Вся дальнейшая работа проводилась обычным методом последовательных

приближений по трехмерному распределению электронной плотности $\rho(x, y, z)$. Структура уточнялась методом наименьших квадратов в изотропном приближении до $R = 16,6\%$.

В результате было установлено, что кобальт имеет шестерную координацию, а молекула трифенилстибина находится в транс-положении по отношению к атому хлора. Угол $Sb-Co-Cl$ близок к 180° .

Два диметилглиоксимат-иона и атом кобальта лежат в одной плоскости (на данной стадии уточнения угол между плоскостями, проведенными через атом кобальта и атомы азота каждого остатка диметилглиоксима равен примерно 180°). Максимальное отклонение атомов кобальта и азота от этой плоскости не превышает $0,03 \text{ \AA}$. Два остатка диметилглиоксима связаны между собой сильными водородными связями (расстояние $O-O$ того же порядка, что и в (s^{-10})).

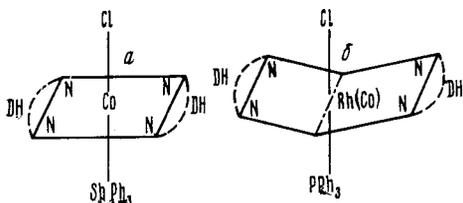


Рис. 1. Схема строения двух модификаций: $a - [CoCl(DH)_2SbPh_3] - I$ форма; $b - [CoCl(DH)_2PPh_3] - II$ форма

В целом комплекс имеет строение, характерное для транс-диоксиминов кобальта (III). Межатомные расстояния и валентные углы хорошо согласуются с литературными данными: $Co-Cl = 2,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $Co-Sb = 2,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$, среднее расстояние $Co-N = 1,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Одновременно проводилась расшифровка кристаллической структуры соединения II модификации

$[CoCl(DH)_2PPh_3]$. Коричневые пластинки, принадлежащие к моноклинной сингонии, характеризуются параметрами элементарной ячейки: пространственная группа $C_{2h}^5 = P2_1/c$; $a = 9,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 11,04 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 24,60 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\beta = 98,5 \pm 0,05^\circ$, $\rho_{ликв} = 1,55 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$, $\rho_{рент} = 1,47 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$.

Экспериментальный материал составляли 9 разверток слоев линий типа Hkl ($H = 0-8$), снятых в рентгенометре КФОР-4 на Mo -излучении методом кратных съемок (всего около 200 ненулевых отражений). Интенсивности оценивались по маркам почернения с шагом $2^{1/4}$. Вводились кинематический и поляризационный факторы. Поправка на поглощение не учитывалась, так как для съемки был отобран изометричный в направлении, перпендикулярном оси a , образец.

Проявившиеся на паттерсоновских и фурье-картах пики заставили и для этой модификации предположить транс-строение комплекса. Различие же между двумя модификациями состоит в том, что во второй форме два C_2N_2 хелатных кольца не лежат в одной плоскости, а наклонены в сторону атома хлора (рис. 1), причем атом кобальта выходит из плоскости четырех атомов азота, смещаясь в сторону атома фосфора. Такое искажение октаэдрической структуры для соединений $Co(III)$ нетривиально: до сих пор рентгеноструктурное исследование октаэдрических комплексов кобальта (III) и, в частности, диоксиминов во всех случаях показывало, что система $C_2N_2-Me-N_2C_2$ существенно плоская.

В процессе расшифровки нам стала известна работа ⁽¹⁴⁾, в которой проведено рентгеноструктурное исследование диоксиминов родия $[RhCl(DH)_2PPh_3]$. Сравнение показало, что это соединение имеет ту же структуру, что и вторая модификация — $[CoCl(DH)_2PPh_3]$ и обладает такой же характерной особенностью: угол ϕ между плоскостями хелатных колец равен $162,9^\circ$ и атом родия смещен из плоскости, проведенной через четыре атома азота, в сторону атома фосфора на $0,126 \text{ \AA}$.

Таким образом, у диоксиминов кобальта (III) наблюдается неописанный до сих пор, особый случай стереоизмерии. Обе модификации являются транс-соединениями, однако в одном случае два хелатных узла DH

лежат в одной плоскости, в другом же две плоскости хелатных узлов диметилглиоксима находятся под углом друг к другу, а атом кобальта выходит из центра октаэдра.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
10 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Аблов, А. М. Гольдман, II Всесоюзн. совещ. по химии комплексных соединений кобальта, никеля и марганца, Тбилиси, Тез. докл., 1966, стр. 16. ² А. В. Аблов, А. М. Гольдман, А. А. Попова, ЖНХ, **14**, 2779 (1969). ³ G. N. Schrauzer, J. Cohnle, Chem. Ber., **97**, 3056 (1964). ⁴ А. В. Аблов, А. М. Гольдман и др., ЖНХ, **16**, 2119 (1971). ⁵ G. Costa, G. Tauzher, A. Puxeddu, Inorg. chim. acta, **3**, 41 (1969). ⁶ А. В. Аблов, А. М. Гольдман, О. А. Болога, V Международн. конгресс по металлоорганич. химии, М., Тез. докл. **1**, 1971, стр. 347. ⁷ D. C. Phillips, Acta crystallogr., **9**, 819 (1956). ⁸ K. S. Wiswanathan, N. R. Kunchur, Acta crystallogr., **14**, 675 (1961). ⁹ Т. И. Малиновский, Ю. А. Симонов, Б. М. Щедрин, Кристаллография, **14**, 995 (1968). ¹⁰ И. Д. Самусь, Н. В. Белов, ДАН, **193**, 333 (1970). ¹¹ A. F. Cotton, G. Norman, J. Am. Chem. Soc., **93**, 80 (1971).