

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

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (III)
С МОНО-О-МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ДИАЦЕТИЛДИОКСИМА
[CoBr₂(DMe)(DHMe)]**

Моно-О-метилловый эфир диацетилдиоксима (CH₃·C(:NOCH₃)·C(:NOH)CH₃, в дальнейшем DHMe) дает с кобальтом (III) зеленые кристаллические вещества [CoGal₂(DMe)(DHMe)], аналогичные по составу диметилглиоксимовым соединениям [CoGal₂(DH)(DH₂)]^(1, 2). Так как последние дают соли [CoАмин₂(DH)₂][CoGal₂(DH)₂]^(3, 4), в которых [CoGal₂(DH)₂] играет роль аниона, то диметилглиоксимовые соединения, по крайней мере в спиртовых растворах, должны рассматриваться как кислоты H[CoGal₂(DH)₂]. Рентгеноструктурное исследование дихлоросоединения с диметилглиоксимом показало, что Co находится в центре инверсии и два остатка диметилглиоксима DH связаны сильными внутримолекулярными водородными связями, «внешний» протон участвует, по-видимому, в образовании межмолекулярных водородных связей⁽⁵⁾. В кристаллическом состоянии дихлоросоединение можно рассматривать как отвечающее формуле H[CoCl₂(DH)₂]. Для образования аналогичной структуры у кобальтового соединения с метиловым эфиром диацетилдиоксима не хватает атомов водорода, поэтому структура соединения [CoGal₂(DMe)(DHMe)] должна быть иной.

С целью выяснения структуры этих дигалогеносоединений метилового эфира диацетилдиоксима нами было проведено рентгеноструктурное исследование. Кристаллы [CoBr₂(DMe)(DHMe)] выделяются при комнатной температуре из спиртового раствора CoBr₂ и DHMe, к которому было добавлено несколько капель пергидроля.

Найдено %: Co 12,12; C 25,64; H 4,46; Br 33,62
CoBr₂C₁₀H₁₉N₄O₄. Вычислено %: Co 12,34; C 25,14; H 4,18; Br 33,45

Для рентгеноструктурного исследования был выбран кристалл [CoBr₂(DMe)(DHMe)] размером 0,1×0,2×0,25 мм³. Рентгенографическими методами фиксирована ромбическая ячейка с параметрами: $a=14,202$ (5); $b=8,793$ (1); $c=27,272$ (9) Å, $\rho_{\text{экср}}=1,92$ г/см³ (толуол, пикнометрическое), $\rho_{\text{рент}}=1,87$ г/см³ при $Z=4$ состава CoBr₂C₁₀H₁₉N₄O₄.

Экспериментальный материал составили 6500 отражений, снятых на эквивалентном дифрактометре ДАР-УМ, управляемом вычислительной машиной «Днепр-1», на MoK_α-излучении ($\sin \theta/\lambda \leq 0,6$ Å⁻¹)⁽⁶⁾. После усреднения эквивалентных отражений и отбраковки отражений $|F_{hkl}| \leq 2\sigma$ (где σ — ошибка измерения $|F_{hkl}|$) осталось 694 отражения. Съемка велась вдоль H ($H=0 \div 14$). Поправки на поглощение и экстинкцию не вводились.

По систематическим погасаниям возможны две группы симметрии $Pna2_1(C_{2v}^9)$ и $Pnma(D_{2h}^{16})$. Анализ распределения пиков связки в трехмерной функции Патерсона позволил отбросить центросимметричную пространственную группу D_{2h}^{16} и вести расчеты в рамках ацентричной группы C_{2v}^9 . Структура решена методом тяжелого атома, первое приближение электронной плотности построено по фазам, полученным по координатам двух атомов кобальта и четырех атомов брома. Координаты остальных атомов

(кроме водорода) фиксированы на нескольких последовательных синтезах электронной плотности. Поскольку для корректного уточнения м.н.к. структуры, описываемой 126 координатными и 42 тепловыми параметрами, массив $|F_{hkl}|$ был мал, мы добавили еще 600 $|F_{hkl}| \leq 2\sigma$. Уточнение велось в изотропном приближении с использованием экспериментальной весовой схемы до $R(hkl) = 9,9\%$ (по всем отражениям, использованным в уточнении). Координатные и тепловые параметры приведены в табл. 1.

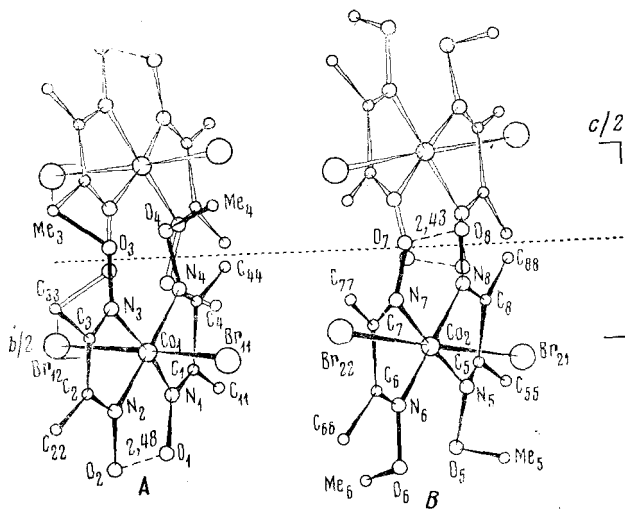


Рис. 1

Проекция структуры на плоскость yz представлена на рис. 1. Структура молекулярная, в ней два химически эквивалентных комплекса А и В связаны некристаллографическим центром инверсии. Каждый из атомов Со окружен по искаженному октаэдру четырьмя атомами азота двух лигандов ДМе (среднее расстояние $Co_1-N=1,92 \text{ \AA}$, $Co_2-N=1,92 \text{ \AA}$) и двумя атомами брома ($Co_1-Br_{11}=2,37$; $Co_1-Br_{12}=2,40$; $Co_2-Br_{21}=2,39$; $Co_2-Br_{22}=\dots$

Таблица 1

Координатные и температурные параметры структуры $[CoBr_2(DMe)(DHMe)]$

АТОМ	x/a	y/b	z/c	u_j	АТОМ	x/a	y/b	z/c	u_j
Co ₁	0,7545	0,4918	0,0768	2,02	C ₈	0,300	0,370	0,383	1,11
Co ₂	0,4444	0,5002	0,3300	1,99	C ₁₁	0,486	0,590	0,142	2,44
Br ₁₁	0,8396	0,5156	0,1512	2,65	C ₂₂	0,966	0,727	0,002	4,11
Br ₁₂	0,6682	0,4722	0,0016	2,70	C ₃₃	0,902	0,377	0,002	4,50
Br ₂₁	0,5283	0,5367	0,4053	2,86	C ₄₄	0,522	0,282	0,146	0,60
Br ₂₂	0,3610	0,4606	0,2542	3,04	C ₅₅	0,177	0,590	0,391	2,45
N ₁	0,654	0,614	0,102	3,20	C ₆₆	0,345	0,735	0,249	4,92
N ₂	0,633	0,648	0,051	2,85	C ₇₇	0,693	0,380	0,259	5,03
N ₃	0,655	0,377	0,047	2,64	C ₈₈	0,230	0,252	0,900	3,17
N ₄	0,680	0,333	0,108	3,86	O ₁	0,659	0,763	0,094	5,23
N ₅	0,338	0,611	0,356	3,94	O ₂	0,809	0,796	0,049	4,94
N ₆	0,518	0,660	0,299	1,91	O ₃	0,963	0,224	0,048	2,66
N ₇	0,546	0,384	0,303	1,43	O ₄	0,687	0,180	0,098	3,13
N ₈	0,372	0,340	0,357	3,91	O ₅	0,322	0,765	0,354	2,80
C ₁	0,582	0,542	0,120	3,21	O ₆	0,511	0,817	0,303	5,84
C ₂	0,891	0,610	0,017	3,16	O ₇	0,549	0,233	0,309	5,68
C ₃	0,920	0,460	0,030	2,13	O ₈	0,409	0,201	0,359	2,82
C ₄	0,599	0,375	0,124	1,21	Me ₃	0,861	0,122	0,004	9,01
C ₅	0,270	0,522	0,374	1,05	Me ₄	0,744	0,116	0,141	6,16
C ₆	0,599	0,619	0,282	4,74	Me ₅	0,352	0,865	0,394	4,69
C ₇	0,615	0,451	0,284	0,49	Me ₆	0,442	0,854	0,265	2,40

=2,41 Å). Хелатные углы $\text{NCoN}=79,5^\circ$ и не отличаются существенно от обычных для координированного остатка диметилглиоксима ДН. Расстояния и валентные углы в лигандах представлены в табл. 2. В каждом из комплексов А и В существует сильная внутримолекулярная связь между кислородами оксимных групп ($\text{O}_2-\text{O}_4=2,43$ Å и $\text{O}_8-\text{O}_6=2,48$ Å). Для образования этой связи используется незамещенный на металл атом водорода одной из оксимных групп, так что корректно формулу этого соединения

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в структуре $[\text{CoBr}_2(\text{DMe})(\text{DNMe})]$

Комплекс А	Комплекс В	Комплекс А	Комплекс В
$\text{Co}_1-\text{Br}_{11} = 2,37$	$\text{Co}_2-\text{Br}_{21} = 2,39$	$\text{O}_1-\text{O}_2 = 2,48$	$\text{O}_7-\text{O}_8 = 2,43$
$\text{Co}_1-\text{Br}_{12} = 2,40$	$\text{Co}_2-\text{Br}_{22} = 2,41$	$\text{O}_3-\text{O}_4 = 3,05$	$\text{O}_5-\text{O}_6 = 2,87$
$\text{Co}_1-\text{N}_1 = 1,92$	$\text{Co}_2-\text{N}_5 = 1,92$	$\text{N}_1-\text{Co}_1-\text{N}_2 = 99^\circ$	$\text{N}_5-\text{Co}_2-\text{N}_6 = 103^\circ$
$\text{Co}_1-\text{N}_2 = 1,90$	$\text{Co}_2-\text{N}_6 = 1,94$	$\text{N}_2-\text{Co}_1-\text{N}_3 = 78^\circ$	$\text{N}_6-\text{Co}_2-\text{N}_7 = 79^\circ$
$\text{Co}_1-\text{N}_3 = 1,93$	$\text{Co}_2-\text{N}_7 = 1,92$	$\text{N}_3-\text{Co}_1-\text{N}_4 = 102^\circ$	$\text{N}_7-\text{Co}_2-\text{N}_8 = 98^\circ$
$\text{Co}_1-\text{N}_4 = 1,95$	$\text{Co}_2-\text{N}_8 = 1,91$	$\text{N}_4-\text{Co}_1-\text{N}_1 = 81^\circ$	$\text{N}_8-\text{Co}_2-\text{N}_5 = 79^\circ$
$\text{N}_1-\text{C}_1 = 1,30$	$\text{N}_5-\text{C}_5 = 1,34$	$\text{Co}_1-\text{N}_1-\text{C}_1 = 117^\circ$	$\text{Co}_2-\text{N}_5-\text{C}_5 = 114^\circ$
$\text{N}_2-\text{C}_2 = 1,28$	$\text{N}_6-\text{C}_6 = 1,29$	$\text{Co}_1-\text{N}_2-\text{C}_2 = 117^\circ$	$\text{Co}_2-\text{N}_6-\text{C}_6 = 116^\circ$
$\text{N}_3-\text{C}_3 = 1,26$	$\text{N}_7-\text{C}_7 = 1,26$	$\text{Co}_1-\text{N}_3-\text{C}_3 = 113^\circ$	$\text{Co}_2-\text{N}_7-\text{C}_7 = 119^\circ$
$\text{N}_4-\text{C}_4 = 1,28$	$\text{N}_8-\text{C}_8 = 1,28$	$\text{Co}_1-\text{N}_4-\text{C}_4 = 116^\circ$	$\text{Co}_2-\text{N}_8-\text{C}_8 = 120^\circ$
$\text{N}_1-\text{O}_1 = 1,33$	$\text{N}_5-\text{O}_5 = 1,37$	$\text{Co}_1-\text{N}_1-\text{O}_1 = 117^\circ$	$\text{Co}_2-\text{N}_5-\text{O}_5 = 127^\circ$
$\text{N}_2-\text{O}_2 = 1,34$	$\text{N}_6-\text{O}_6 = 1,38$	$\text{Co}_1-\text{N}_2-\text{O}_2 = 125^\circ$	$\text{Co}_2-\text{N}_6-\text{O}_6 = 129^\circ$
$\text{N}_3-\text{O}_3 = 1,34$	$\text{N}_7-\text{O}_7 = 1,34$	$\text{Co}_1-\text{N}_3-\text{O}_3 = 125^\circ$	$\text{Co}_2-\text{N}_7-\text{O}_7 = 121^\circ$
$\text{N}_4-\text{O}_4 = 1,37$	$\text{N}_8-\text{O}_8 = 1,33$		
$\text{C}_1-\text{C}_4 = 1,49$	$\text{C}_5-\text{C}_8 = 1,43$		
$\text{C}_2-\text{C}_3 = 1,43$	$\text{C}_6-\text{C}_7 = 1,49$		
$\text{C}_1-\text{C}_{11} = 1,55$	$\text{C}_5-\text{C}_{55} = 1,51$		
$\text{C}_2-\text{C}_{22} = 1,53$	$\text{C}_6-\text{C}_{66} = 1,58$		
$\text{C}_3-\text{C}_{33} = 1,57$	$\text{C}_7-\text{C}_{77} = 1,44$		
$\text{C}_4-\text{C}_{44} = 1,49$	$\text{C}_8-\text{C}_{88} = 1,51$		
$\text{O}_3-\text{Me}_3 = 1,49$	$\text{O}_5-\text{Me}_5 = 1,46$		
$\text{O}_4-\text{Me}_4 = 1,53$	$\text{O}_6-\text{Me}_6 = 1,46$		

следует писать $[\text{CoBr}_2(\text{DCH}_3)(\text{DNCH}_3)]$. В обоих комплексах четыре атома N и атом Co образуют плоский фрагмент. Внутримолекулярная водородная связь в этом комплексе несколько короче, чем у диметилглиоксима-тов Co(III) (7). Отсутствие второй внутримолекулярной водородной связи в комплексе приводит к деформации квадрата, образованного четырьмя атомами N вокруг атома Co, что выражается в неравноценности углов $\text{N}_3\text{Co}_1\text{N}_4=102^\circ$; $\text{N}_5\text{Co}_2\text{N}_6=103^\circ$; $\text{N}_1\text{Co}_1\text{N}_2=99^\circ$; $\text{N}_7\text{Co}_2\text{N}_8=98^\circ$. Подобное искажение квадрата при разрыве одной из водородных связей наблюдается и в кристаллах $[\text{Co}(\text{D}_2\text{H})\text{Pu}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8] и $[\text{Rh}(\text{DH})(\text{DH}_2)\text{PPh}_3\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9).

При добавлении ДНМе к спиртовому раствору трихлорида родия спустя некоторое время выделяются желтые кристаллы состава $\text{RhCl}_2(\text{DMe})(\text{DNMe})$.

Найдено %: Rh 23,13; C 27,64; H 4,22; N 13,01; Cl 16,68
 $\text{RhCl}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено %: Rh 23,75; C 27,73; H 4,39; N 12,94; Cl 16,32

Подобие параметров кристаллов этого комплекса Rh ($a=14,04$ Å, $b=8,80$ Å, $c=26,80$ Å) с параметрами кобальтового соединения $[\text{CoBr}_2(\text{DMe})(\text{DNMe})]$ позволяет предположить их изоструктурность.

Авторы выражают свою признательность Д. М. Хейкеру за ценные советы при проведении эксперимента.

Институт прикладной физики и
 Институт химии
 Академии наук МССР
 Кишинев

Поступило
 25 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *E. Thilo, K. Friedrich*, Ber., v. 62, 2990 (1929). ² *A. Nakahara*, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 28, 207 (1955). ³ *А. В. Аблов, Г. П. Сырцова*, Изв. сект. плат. ИОНХ АН СССР, в. 30, 76 (1955). ⁴ *А. В. Аблов, Н. М. Самусь*, там же, стр. 86. ⁵ *Ю. А. Симонов, А. А. Дворкин и др.*, ДАН, т. 210, 615 (1973). ⁶ *Д. М. Хейкер*, Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов, Л., 1973. ⁷ *М. М. Богошанский, А. А. Дворкин и др.*, Кристаллические структуры неорганических соединений, Кишинев, 1974, стр. 26. ⁸ *А. А. Дворкин, Ю. А. Симонов и др.*, ДАН, т. 217, 89 (1974). ⁹ *A. Chiesi Villa, A. Gaetani Manfredotti, C. Guastini*, Cryst. Struct. Commun., v. 2, 133 (1973).