

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

СТРОЕНИЕ «ЦИС-ДИОКСИМИНОВ» КОБАЛЬТА (III)

Помимо хорошо известных чугаевских диоксиминов кобальта (III) $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{L}_2]$, в которых два остатка диметилглиоксима (D) лежат в одной плоскости (¹, ²) или в двух плоскостях, слегка наклоненных друг к другу (³), а лиганды находятся один по отношению к другому в транс-положении, были описаны соединения с другими свойствами, содержащие на один атом кобальта также два остатка диметилглиоксима и кроме того — два монодентатных или один двухдентатный лиганд (⁴⁻⁶). Свойства этих соединений заставили предположить, что в них два остатка DH не могут находиться в экваториальной плоскости, а должны занимать два ребра октаэдра, не лежащие в одной плоскости. Два монодентатных лиганда должны находиться в цис-положении друг к другу. Поэтому эти соединения получили наименование «цис-диоксиминов» (⁵, ⁶).

Эти предположения о строении «цис-диоксиминов» требовали строгого доказательства, и с этой целью нами предпринято рентгеноструктурное исследование исходного для синтеза цис-диоксиминов соединения, которому приписывалась формула $\text{K}[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{DH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Последнее образуется при нагревании какого-либо транс-диоксиминов, например, $1,6\text{-}[\text{Co}(\text{OH})(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с концентрированным раствором гидроксида калия (⁴).

Хорошо ограненные красно-бурые призмы имеют пластинчатый габитус. Для рентгеноструктурного исследования был выбран кристалл размером $0,10 \times 0,12 \times 1,1$ мм³. Монокристаллы на воздухе теряют воду, поглощают CO_2 и разрушаются в течение 3–4 дней; под рентгеновским излучением процесс разрушения монокристалла значительно ускоряется. Для консервации кристалла были использованы запаиваемые тонкостенные (толщина стенок 0,1 мм) рентгеновские капилляры, куда вместе с кристаллом помещался маточный раствор.

Рентгенографическими методами была фиксирована моноклиническая сингония с параметрами элементарной ячейки: $a=15,214(9)$; $b=14,527(9)$; $c=19,43(1)$ Å; $\gamma=117,12(4)^\circ$; $\rho_{\text{акц}}=1,64$ г/см³; $\rho_{\text{рентг}}=1,61$ г/см³; $Z=4$ формульные единицы $\text{K}_3[\text{Co}_2(\text{D})_2(\text{DH})_2\text{O}]\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Для рентгеноструктурного исследования использовано 2238 ненулевых $F(hkl) \geq 5\sigma(F)$, полученных в автоматическом дифрактометре фирмы SintexP1 методом $\theta-2\theta$ с переменной скоростью сканирования 6–24°/мин. на Mo K_α -излучении (графитовый монохроматор), $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}=0,7$ Å⁻¹. Из анализа закона погасания однозначно определялась пространственная группа $C_{2h}^5=P2_1/n$. Пересчет от $I(hkl)$ к $F(hkl)$ осуществлялся на ЭВМ типа БЭСМ-4 при этом вводились поляризационный и лорентцовский фактор. Поправка на поглощение не учитывалась.

Структура решена методом тяжелого атома. Координаты двух атомов кобальта и двух атомов калия найдены из трехмерного распределения функции Патерсона. Остальные атомы структуры были локализованы из последовательно рассчитанных синтезов электронной плотности. Однако на распределении проявлялся пик, существенно превосходящий по мощности все остальные «легкие» атомы структуры. Было предположено, что в структуре содержится еще один (третий) атом калия. Уточнение мето-

дом наименьших квадратов в анизотропном приближении привело к R-фактору 5,5%. Координаты базисных атомов структуры приведены в табл. 1.

Каждый атом кобальта имеет октаэдрическую координацию (рис. 1). В координационный многогранник первого атома кобальта входят два

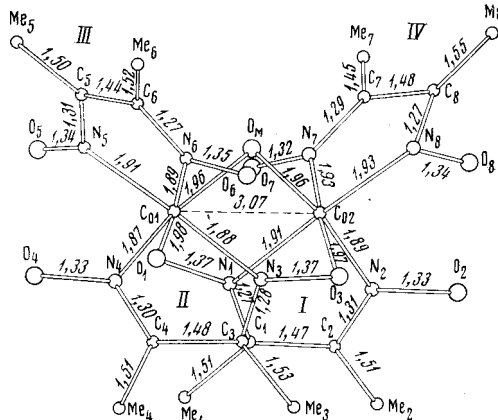


Рис. 1. Строение двухъядерного комплекса

остатка диметилглиоксима (расстояние Co—N 1,88–1,91 Å), мостиковый кислород O_{мост} и атом кислорода O₁ оксимной группы диметилглиоксима, входящего своими азотами в координационную сферу Co₂. Координационный многогранник Co₂ построен аналогично. При рассмотрении отдельно координационного многогранника Co видно, что два атома кислорода в каждом из них O₁ и O_{мост}, соответственно O₃ и O_{мост} расположены в цис-положении друг к другу. В объединении двух атомов кобальта в димер участвуют мостики двух типов: мостиковый кислород O_{мост}, входящий в координационную сферу как первого, так и второго атомов кобальта, (Co₁—O_{мост}=1,96 Å, Co₂—O_{мост}=1,97 Å) и мостиковые оксимные группы—Co₁—N₃—O₃—Co₂ и Co₂—N₁—O₁—Co₁. Подобная мостиковая функция оксимной группы была зафиксирована в кристаллической структуре медного соединения с шифовым основанием диацетилмоноксима с моноэтаноламином (I) и перхлоратомом [Cu(L—H)ClO₄·H₂O] (7, 8).

остатка диметилглиоксима (расстояние Co—N 1,88–1,91 Å), мостиковый кислород O_{мост} и атом кислорода O₁ оксимной группы диметилглиоксима, входящего своими азотами в координационную сферу Co₂. Координационный многогранник Co₂ построен аналогично. При рассмотрении отдельно координационного многогранника Co видно, что два атома кислорода в каждом из них O₁ и O_{мост}, соответственно O₃ и O_{мост} расположены в цис-положении друг к другу. В объединении двух атомов кобальта в димер участвуют мостики двух типов: мостиковый кислород O_{мост}, входящий в координационную сферу как первого, так и второго атомов кобальта, (Co₁—O_{мост}=1,96 Å, Co₂—O_{мост}=1,97 Å) и мостиковые оксимные группы—Co₁—N₃—O₃—Co₂ и Co₂—N₁—O₁—Co₁. Подобная мостиковая функция оксимной группы была зафиксирована в кристаллической структуре медного соединения с шифовым основанием диацетилмоноксима с моноэтаноламином (I) и перхлоратомом [Cu(L—H)ClO₄·H₂O] (7, 8).

Таблица 1

Координатные параметры базисных атомов структуры

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
Co ₁	0.8531	0.2830	0.2311	C ₅	0.7361	0.27920	0.1234
Co ₂	1.0315	0.2373	0.2336	C ₆	0.8064	0.3858	0.1330
K ₁	0.2478	0.4750	0.3183	C ₇	1.0798	0.1378	0.1298
K ₂	0.1342	0.5459	0.1894	C ₈	1.1524	0.2487	0.1282
K ₃	0.4417	0.2667	0.2558	Me ₁	0.8696	0.0998	0.4117
N ₁	0.9228	0.1638	0.2944	Me ₂	1.0938	0.1391	0.4208
N ₂	1.1007	0.2099	0.3054	Me ₃	1.0031	0.4200	0.4127
N ₃	0.9571	0.3546	0.2934	Me ₄	0.7838	0.3904	0.4131
N ₄	0.7799	0.3096	0.2993	Me ₅	0.6597	0.2361	0.0677
N ₅	0.7436	0.2182	0.1699	Me ₆	0.8033	0.4720	0.0898
N ₆	0.8682	0.4016	0.1813	Me ₇	1.0780	0.0585	0.0834
N ₇	1.0180	0.1195	0.1807	Me ₈	1.2323	0.2903	0.0710
N ₈	1.1451	0.3074	0.1752	H ₂ O _I	1.0391	0.3998	0.0634
O _м	0.9439	0.2622	0.1698	H ₂ O _{II}	0.8684	0.1282	0.0558
O ₁	0.8313	0.1545	0.2786	H ₂ O _{III}	0.4894	0.1128	0.1881
O ₂	1.1974	0.2389	0.3089	H ₂ O _{IV}	0.6291	0.4090	0.2251
O ₃	1.0495	0.3634	0.2829	H ₂ O _V	0.2579	0.1241	0.2323
O ₄	0.6846	0.2818	0.2947	H ₂ O _{VI}	0.5141	0.1922	0.3593
O ₅	0.6783	0.1173	0.1735	H ₂ O _{VII}	0.3524	0.3435	0.3885
O ₆	0.9383	0.4988	0.1958	H ₂ O _{VIII}	0.7246	0.9211	0.0356
O ₇	0.9456	0.0250	0.1903	H ₂ O _{IX}	0.4669	0.2667	0.4701
O ₈	1.2093	0.4060	0.1812	H ₂ O _X	0.3845	0.1584	0.0899
C ₁	0.9424	0.1396	0.3531	H ₂ O _{XI}	0.5131	0.3705	0.1048
C ₂	1.0473	0.1622	0.3585	H ₂ O _{XII}	0.3928	0.4110	0.1950
C ₃	0.9332	0.3787	0.3506	H ₂ O _{XIII}	0.6179	0.1087	0.4541
C ₄	0.8291	0.3604	0.3537				

тезах не представилось возможным локализовать все атомы водорода. Их локализация может привести к перераспределению протонов и одним из вероятных вариантов написания химической формулы будет $K_2[Co_2(D)_2(DH)_2O] \cdot KOH \cdot 12H_2O$.

Результаты химического анализа:

Найдено %: Co 12,33; K 12,87; N 11,64
 $K_3[Co_2(C_4H_6N_2O_2)_2(C_4H_7N_2O_2)_2 \cdot O]OH \cdot 12H_2O$. Вычислено %: Co 12,54; K 12,47; N 11,92

Упаковка двухъядерных комплексов и обсуждение системы водородных связей в кристалле будут являться предметом другой публикации.

Авторы выражают свою признательность Л. А. Мурадян за любезно предоставленную возможность использовать написанные ею программы для уточнения структуры.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР

Поступило
11 X 1974

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, ДАН, т. 97, 1019 (1954). ² N. R. Kunchur, K. S. Viswanathan, Acta crystallogr., v. 14, 675 (1961). ³ А. В. Аблов, М. М. Богошанский и др., ДАН, т. 206, 863 (1972). ⁴ А. В. Аблов, Н. М. Самусь, ДАН, т. 113, 1265 (1957). ⁵ А. В. Аблов, М. П. Филиппов, Н. М. Самусь, ДАН, т. 133, 575 (1960). ⁶ А. В. Аблов, Н. М. Самусь, О. А. Болога, ЖНХ, т. 8, 860 (1963). ⁷ А. В. Аблов, Н. И. Беличук, М. С. Перелигина, ЖНХ, т. 17, 1027 (1972). ⁸ J. A. Bertrand, J. H. Smith, P. G. Filler, Chem. Commun., 1974, 95. ⁹ А. В. Аблов, А. А. Дворкин и др., ДАН, т. 217, 89 (1974). ¹⁰ А. А. Дворкин, Ю. А. Симонов и др., ДАН, т. 217, 833 (1974).