

УДК 541.49 : 546. (733+682)

© 1992 г. ЦАПКОВ В. И., ГАНДЗИИ М. В., ЧУМАКОВ Ю. М.,  
БЮШКИН В. Н., МАЛИНОВСКИЙ Т. Я., ГУЛИ ВХУСАМ, САМУСЬ Н. М.

### ИНДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ДИОКСИМАТЫ КОБАЛЬТА (III)

Синтезированы индийсодержащие диоксиматы кобальта(III). На основании данных элементного и рентгенофазового анализа, магнетохимического, ИК спектроскопического и термогравиметрического исследований установлено, что они представляют собой соединения состава:  $[\text{CoA}_2 \cdot (\text{DH})_2][\text{InBr}_4]$  и  $[\text{CoA}_2(\text{DioximH})_2][\text{InA}_2\text{Cl}_4]$  ( $\text{A}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 2-, 3-, 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ;  $\text{DioximH}^-$  — моноаннион диметил(DH)-, дифенил(DphH)- или 1,2-циклогександиондиоксима). При нагревании последних до 130–140° они превращаются в  $[\text{CoA}_2(\text{DioximH})_2][\text{InCl}_4]$ . Выполнен РСА  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{DH})_2][\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4]$  и  $[\text{Co}(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{DphH})_2][\text{In}(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Cl}_4]$  ( $R=0,045$  и  $0,070$  соответственно).

Из литературы [1–3] известно, что диоксиматы переходных металлов образуют с галогенидами *p*-элементов IV–V групп Периодической системы полиядерные координационные соединения, в которых центральные ионы-комплексообразователи связаны как непосредственной связью металл–металл, так и через различные неорганические и органические мостиковые лиганды. Интерес к этим комплексам продиктован наличием у них полупроводниковых свойств [2, 3] и возможностью применения в виде термочувствительных элементов в датчиках температуры.

Установлено, что при взаимодействии горячих метанольных растворов гексагидрата хлорида кобальта,  $\alpha$ -диоксима (диметил-, дифенил- или 1,2-циклогександиондиоксима), тригидрата хлорида индия и пиридина (2-, 3- или 4-пиколина), взятых в соотношении 1:2:1:5, образуются светло-коричневые мелкокристаллические вещества состава  $\text{CoIn}(\text{DioximH})_2\text{A}_4\text{Cl}_4$ , где  $\text{DioximH}^-=\text{H}_3\text{CC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NO}^-)\text{CH}_3$  (I–IV),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NO}^-)\text{C}_6\text{H}_5$  (V–VII),  $\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NO}^-)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$  (VIII–X);  $\text{A}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (I, V, VIII), 2- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  (II), 3- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  (III, VI, IX), 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  (IV, VII, X). Исходя из бромида кобальта, диметилглиоксима, бромида индия и аминов в аналогичных условиях получены  $\text{CoIn}(\text{DH})_2\text{A}_2\text{Br}_4$  (XI–XIII), где  $\text{DH}=\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}(\text{NO}^-)\text{CH}_3$ ;  $\text{A}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (XI), 3- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  (XII), 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  (XIII).

Методика синтеза I. К 1,19 г (5 ммоль)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл метанола прибавляли 1,16 г (10 ммоль) диметилглиоксима. Полученную реакционную смесь нагревали на водяной бане и при непрерывном перемешивании вводили в нее 2,0 мл (25 ммоль) пиридина и 1,38 г (5 ммоль)  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 20 мл метанола. Содержимое колбы продолжали нагревать и перемешивать до полного растворения исходных веществ. При охлаждении из раствора выпадал коричневый кристаллический осадок. Вещество отфильтровывали, промывали небольшим количеством метанола, эфира и сушили на воздухе.

По аналогичной методике, используя соответствующие  $\text{CoX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}^-=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ),  $\alpha$ -диоксим (диметил-, дифенил- или 1,2-циклогександиондиоксим), амин ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 2-, 3-, 4- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) и  $\text{InX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}^-=\text{Cl}^-$ ,  $n=3$ ;  $\text{X}^-=\text{Br}^-$ ,  $n=0$ ), получали II–XIII. В табл. 1 приведены выходы, ре-

Таблица 1

Выход, результаты элементного анализа и молярная электропроводность индийсодержащих дioxиматов кобальта (III)

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	Содержание (найдено/вычислено), %						$\mu_{1000}^{20}$ (ДМФА), $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
			Co	In	N	Hal	C	H	
I	$\text{CoInC}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	85	6,92	13,09	12,80	16,40	39,05	3,83	81
			6,84	13,34	12,99	16,47	38,98	3,94	
II	$\text{CoInC}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	75	6,37	12,62	12,34	15,38	41,91	4,60	85
			6,43	12,53	12,20	15,47	41,83	4,58	
III	$\text{CoInC}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	88	6,50	12,67	12,14	15,60	41,74	4,49	84
			6,43	12,53	12,20	15,47	41,83	4,58	
IV	$\text{CoInC}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	94	6,49	12,60	12,34	15,39	41,99	4,75	70
			6,43	12,53	12,20	15,47	41,83	4,58	
V	$\text{CoInC}_{48}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	85	5,44	10,29	9,91	12,83	51,97	3,84	83
			5,32	10,36	10,09	12,79	51,89	3,78	
VI	$\text{CoInC}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	92	5,00	10,02	9,84	12,04	53,39	4,07	85
			5,06	9,86	9,61	12,18	53,52	4,29	
VII	$\text{CoInC}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	87	5,14	9,98	9,67	12,03	53,61	4,45	78
			5,06	9,86	9,61	12,18	53,52	4,29	
VIII	$\text{CoInC}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	80	6,43	12,67	12,09	15,60	42,27	4,01	85
			6,46	12,58	12,25	15,54	42,01	4,16	
IX	$\text{CoInC}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	86	6,20	11,80	11,69	14,60	44,70	4,83	70
			6,08	11,86	11,55	14,64	44,54	4,74	
X	$\text{CoInC}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$	92	6,25	11,95	11,72	14,54	44,73	4,61	81
			6,08	11,86	11,55	14,64	44,54	4,74	
XI	$\text{CoInC}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}_4$	90	6,74	13,18	9,47	36,34	24,57	2,80	90
			6,69	13,04	9,52	36,28	24,49	2,72	
XII	$\text{CoInC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}_4$	90	6,54	12,70	9,07	35,27	26,24	3,21	77
			6,48	12,64	9,23	35,16	26,37	3,08	
XIII	$\text{CoInC}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}_4$	87	6,37	12,53	9,17	35,21	26,44	3,19	88
			6,48	12,64	9,23	35,16	26,37	3,08	

ультаты элементного анализа и некоторые физико-химические характеристики синтезированных соединений.

Комплексы I—XIII легко растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, при нагревании — в ацетоне и алифатических спиртах, слабо растворимы в ацетонитриле, практически не растворимы в эфире.

Рентгеноструктурный анализ комплексов I и VII выполняли на дифрактометре РЭД-4 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение), а рентгенофазовый — на дифрактометре УРС-50И (неотфильтрованное  $\text{Co}$ -излучение). ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометре Spexord 75IR в виде пласт в вазелиновом и фторированном масле. Магнитную восприимчивость при комнатной температуре измеряли методом Гуи. Дериватограммы синтезированных веществ снимали на дериватографе ОД-102 в интервале температур 20—500° в атмосфере воздуха.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение молярной электропроводности диметилформамидных растворов синтезированных соединений показало (табл. 1), что все комплексы являются бинарными электролитами ( $\mu_{1000}^{20} = 70\text{--}90 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Для выяснения строения комплексов I—XIII и способа координации лигандов проведено их ИК спектроскопическое исследование, которое

Таблица 2

Координаты базисных атомов ( $\times 10^3$ )

Атом	I			VII		
	x	y	z	x	y	z
Co	500	500	500	500	0	0
In	0	0	0	500	500	500
Cl(1)	976(0)	1132(0)	291(0)	428(0)	-428(0)	665(0)
Cl(2)	1186(0)	986(0)	91(0)			
O(1)	1344(1)	544(1)	245(1)	445(1)	-33(1)	243(1)
O(2)	1464(1)	359(1)	153(1)			
N(1)	952(1)	774(1)	89(1)	552(1)	-334(2)	500(0)
N(2)	1598(1)	657(1)	424(1)	472(2)	155(2)	0(0)
N(3)	1385(1)	582(1)	411(1)	435(2)	-34(2)	167(1)
N(4)	1523(1)	370(1)	303(1)			
C(1)	888(1)	664(1)	-11(2)	381(2)	-68(1)	68(1)
C(2)	863(1)	527(2)	36(2)	328(1)	-104(2)	151(2)
C(3)	899(1)	500(2)	196(2)	274(2)	-43(2)	160(2)
C(4)	951(1)	615(2)	308(2)	226(2)	-80(2)	244(2)
C(5)	984(1)	752(1)	248(2)	233(1)	-180(2)	309(1)
C(6)	1678(1)	732(1)	530(2)	288(2)	-242(2)	303(2)
C(7)	1752(1)	835(1)	476(2)	336(2)	-204(1)	219(1)
C(8)	1744(1)	865(1)	307(2)	462(2)	210(1)	111(2)
C(9)	1663(1)	788(1)	199(2)	441(1)	323(2)	112(2)
C(10)	1592(1)	685(1)	259(2)	431(2)	380(2)	0(0)
C(11)	1343(1)	678(1)	512(2)	407(1)	495(1)	0(0)
C(12)	1367(1)	705(1)	687(1)	525(3)	-238(3)	500(0)
C(13)	1253(1)	751(2)	461(2)	556(3)	-140	500(0)
C(14)	1367(1)	805(2)	835(2)	623(3)	-137(3)	500(0)
C(15)				656(3)	-233(3)	500(0)
C(16)				620(3)	-342(3)	500(0)
C(17)				657(2)	-24(2)	500(0)
H(1)	854	684	-136	359	489	0
H(2)	816	438	-53	425	531	-81
H(3)	887	389	230	425	531	82
H(4)	966	599	444	622	42	500
H(5)	1035	841	332	686	-18	417
H(6)	1686	712	664	686	-18	583
H(7)	1816	892	566	267	32	105
H(8)	1801	947	263	183	-32	257
H(9)	1655	808	64	195	-210	367
H(10)	1538	625	170	294	-316	360
H(11)	1205	773	545	378	-252	206
H(12)	1283	853	416	470	168	199
H(13)	1208	678	352	434	365	201
H(14)	1386	909	818	474	-236	500
H(15)	1285	783	847	529	-64	500
H(16)	1410	787	953	707	-233	500
H(17)				643	421	500

показало, что полосы поглощения в областях 1780–1760 ( $\delta(\text{OH}\dots\text{O})$ ), 1600–1590 ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ), 1240–1220 и 1090–1080 ( $\nu(\text{N}-\text{O})$ ), 980–960 ( $\nu(\text{OH})$ ), 780–760 ( $\nu(\text{NCO})$ ), 530–505 и 425–410  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Co}-\text{N})$ ) характеризуют координированные молекулы  $\alpha$ -диоксима и однозначно свидетельствуют об образовании хелатной  $\text{CoN}_4$ -группировки. Наличие в соединениях пиридина или пиколинов подтверждается присутствием в ИК спектрах характеристических полос в областях 1460–1450, 1325–1305, 840–825, 720–710, 695–660 и 495–410  $\text{cm}^{-1}$ .

На основании магнетохимического исследования установлено, что все синтезированные комплексы диамагнитны, т. е. кобальт находится в степени окисления +3.

Таблица 3

## Длины связей и валентные углы в структурах I и VII

I			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
In-Cl(1)	2,493(3)	N(4)-O(2)	1,34(2)
In-Cl(2)	2,485(3)	N(3)-C(11)	1,29(2)
In-N(1)	2,30(1)	N(4)-C(12)	1,31(2)
Co-N(2)	1,973(9)	C(11)-C(12)	1,47(2)
Co-N(3)	1,890(9)	C(11)-C(13)	1,47(2)
Co-N(4)	1,888(9)	C(12)-C(14)	1,48(2)
N(1)-C(1)	1,35(2)	N(2)-C(6)	1,34(2)
N(1)-C(5)	1,33(2)	N(2)-C(10)	1,35(2)
C(1)-C(2)	1,37(2)	C(6)-C(7)	1,38(2)
C(2)-C(3)	1,36(2)	C(7)-C(8)	1,38(2)
C(3)-C(4)	1,35(2)	C(8)-C(9)	1,35(2)
C(4)-C(5)	1,43(2)	C(9)-C(10)	1,38(2)
N(3)-O(1)	1,35(1)		
Угол	φ, град.	Угол	φ, град.
Cl(1)InCl(2)	90,5(1)	O(1)N(3)C(11)	119(1)
N(1)InCl(1)	91,2(3)	CoN(4)O(2)	121,2(7)
N(1)InCl(2)	89,3(3)	CoN(4)C(12)	118,1(8)
N(2)CoN(3)	90,6(4)	O(2)N(4)C(12)	121(1)
N(2)CoN(4)	89,6(4)	CoN(2)C(6)	121,8(8)
N(3)CoN(4)	100,1(4)	CoN(2)C(10)	121,0(8)
C(1)N(1)C(5)	118(1)	C(6)N(2)C(10)	117(1)
InN(1)C(1)	121,8(8)	N(2)C(6)C(7)	123(1)
InN(1)C(5)	118,9(9)	C(6)C(7)C(8)	120(1)
N(1)C(1)C(2)	123(1)	C(7)C(8)C(9)	118(1)
C(1)C(2)C(3)	120(1)	C(8)C(9)C(10)	120(1)
C(2)C(3)C(4)	119(2)	C(9)C(10)N(2)	122(1)
C(3)C(4)C(5)	119(1)	N(3)C(11)C(12)	111(1)
C(4)C(5)N(1)	120(1)	N(3)C(11)C(13)	125(1)
CoN(3)O(1)	122,0(7)	C(12)C(11)C(13)	124(1)
CoN(3)C(11)	119,2(8)	N(4)C(12)C(11)	112(1)
C(11)C(12)C(14)	124(1)	N(4)C(12)C(14)	125(2)
VII			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
In-Cl	2,475(5)	C(2)-C(7)	1,43(4)
In-N(1)	2,29(2)	N(2)-C(8)	1,36(3)
Co-N(3)	1,897(9)	C(8)-C(9)	1,42(3)
Co-N(2)	1,960(9)	C(9)-C(10)	1,38(3)
O(1)-N(3)	1,35(1)	C(10)-C(11)	1,48(3)
N(3)-C(1)	1,32(2)	N(1)-C(12)	1,29(3)
C(1)-C(1)	1,45(3)	N(1)-C(16)	1,44(4)
C(1)-C(2)	1,47(3)	C(12)-C(13)	1,34(3)
C(2)-C(3)	1,36(4)	C(13)-C(14)	1,42(4)
C(3)-C(4)	1,43(4)	C(14)-C(15)	1,36(3)
C(4)-C(5)	1,39(3)	C(15)-C(16)	1,52(9)
C(5)-C(6)	1,38(3)	C(14)-C(17)	1,53(3)
C(6)-C(7)	1,43(4)		

Таблица 3 (продолжение)

Угол	$\phi$ , град.	Угол	$\phi$ , град.
ClInN(1)	92,1(3)	C(3)C(4)C(5)	119(1)
N(2)CoN(3)	88,9(3)	C(4)C(5)C(6)	123(1)
N(2)CoN(3)'	91,1(3)	C(5)C(6)C(7)	117(1)
N(3)CoN(3)'	99,0(3)	C(2)C(7)C(6)	121(1)
CoN(3)O(1)	122(1)	N(2)C(8)C(9)	121(1)
CoN(3)C(1)	117(1)	C(8)C(9)C(10)	121(1)
O(1)N(3)C(1)	121(1)	C(9)C(10)C(9)'	118(1)
CoN(2)C(8)	121(1)	C(9)C(10)C(11)	121(1)
CoN(2)C(8)'	121(1)	C(9)C(10)C(11)	121(1)
C(8)N(2)C(8)'	118(1)	N(1)C(12)C(13)	125(2)
N(3)C(1)C(2)	121(1)	C(12)C(13)C(14)	120(1)
N(3)C(1)C(1)'	113(1)	C(13)C(14)C(15)	120(1)
C(1)C(1)C(2)	126(1)	C(13)C(14)C(17)	120(1)
C(1)C(2)C(3)	123(1)	C(15)C(14)C(17)	121(1)
C(1)C(2)C(7)	117(1)	C(14)C(15)C(16)	118(1)
C(3)C(2)C(7)	121(1)	N(1)C(16)C(15)	117(1)
C(2)C(3)C(4)	119		

Окончательный ответ на вопрос о строении синтезированных соединений был получен в результате рентгеноструктурного анализа комплексов I и VII. Кристаллы I — триклинной, а VII — ромбической сингонии, хорошо ограниченные, коричневого цвета, пространственные группы  $P\bar{1}$  и  $R\bar{3}m$  соответственно. Параметры элементарных ячеек: I —  $a=12,920(5)$ ,  $b=9,225(4)$ ,  $c=7,827(4)$  Å,  $\alpha=97,67(3)$ ,  $\beta=93,45(3)$ ,  $\gamma=97,42(3)^\circ$ ,  $\rho(\text{выч})=1,83 \text{ см}^{-3}$ ,  $Z=1$ ; VII —  $a=21,246(9)$ ,  $b=12,017(10)$ ,  $c=10,563(2)$  Å,  $\rho(\text{выч})=1,42 \text{ см}^{-3}$ ,  $Z=2$ . Структуры решены методом тяжелого атома по программам YANX [4] и XTL [5] (для I 1823, для VII 1065 ненулевых отражений с  $I>3\sigma$ ) и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов до  $R=0,045$  и  $0,070$  соответственно. Атомы водорода в структурах заданы теоретически и их позиционные параметры не уточнялись. Координаты базисных атомов представлены в табл. 2, а длины связей и валентные углы — в табл. 3.

Структурными единицами в I и VII являются катионные комплексы кобальта и анионные индия (рис. 1, 2). Атомы Co и In занимают две системы центров симметрии в структуре I и две позиции симметрии  $2/m$  в структуре VII. Координационные полиэдры атомов кобальта — слегка вытянутые тетрагональные бипирамиды. В экваториальной плоскости располагаются две молекулы диметил- или дифенилглиоксима, четыре донорных атома азота которых образуют квадрат. Расстояния от атома кобальта до этих атомов азота лежат в пределах от 1,888(9) до 1,897(9) Å. Межатомные расстояния и валентные углы в этих лигандах хорошо согласуются с литературными данными [6–9]. Вершины координационного многогранника атома кобальта занимают атомы азота молекулы пиридина в I и 4-пиколина в VII. Они удалены от центрального атома на 1,973(9) и 1,960(9) Å соответственно. Эти расстояния сокращены по сравнению с длинами аналогичных связей Co–N в структурах [7–9], где они принимают значения от 2,058(7) до 2,08(1) Å.

В анионном комплексе атом индия координирует две молекулы пиридина или 4-пиколина и четыре атома хлора. В обеих структурах последние лежат в экваториальной плоскости тетрагональной бипирамиды и образуют почти идеальные квадраты. В структуре I атомы хлора удалены от атома индия на 2,493(3) и 2,485(3) Å, а в VII — на 2,475(5) Å.

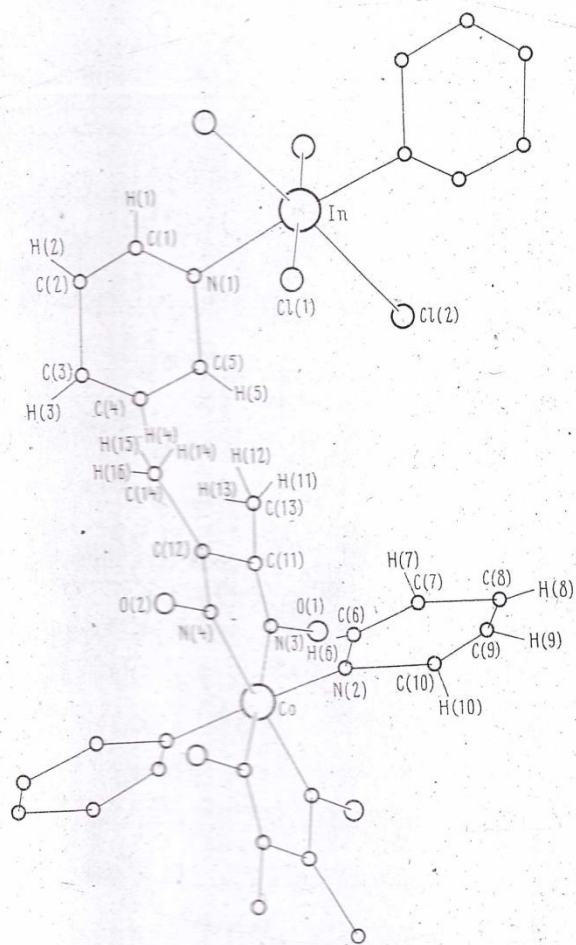


Рис. 1. Структура комплекса I

Вершины бипирамиды занимают пиридиновые или пиколиновые атомы азота с расстояниями  $\text{In}-\text{N}(1)$  2,30(1) и 2,29(2) Å соответственно.

В кристаллических структурах I и VII между комплексными катионом и анионом осуществляется ван-дер-ваальсово взаимодействие.

Рентгенофазовый анализ остальных комплексов, полученных из хлоридов кобальта и индия, подтвердил их индивидуальность и изоструктурность в рамках соответствующих диоксиматных серий. Анализ дифрактограмм бромидных комплексов XI–XIII также свидетельствует об их индивидуальности и изоструктурности. Однако следует отметить, что дифрактограммы комплексов I–X и XI–XIII отличаются (рис. 3). Как известно из литературы [10], для иона  $\text{In}^{3+}$  характерно как октаэдрическое, так и тетраэдрическое окружение. Поэтому можно предположить, что хлоридные и бромидные комплексы отличаются друг от друга только строением индийсодержащего аниона: из-за стерических затруднений, создаваемых бромид-ионами, аминолиганды (пиридин и пиколины) не внедряются во внутреннюю координационную сферу индия, и он имеет тетраэдрическое окружение.

Представляло интерес провести термогравиметрическое исследование синтезированных комплексов. Как показал эксперимент, на термическую

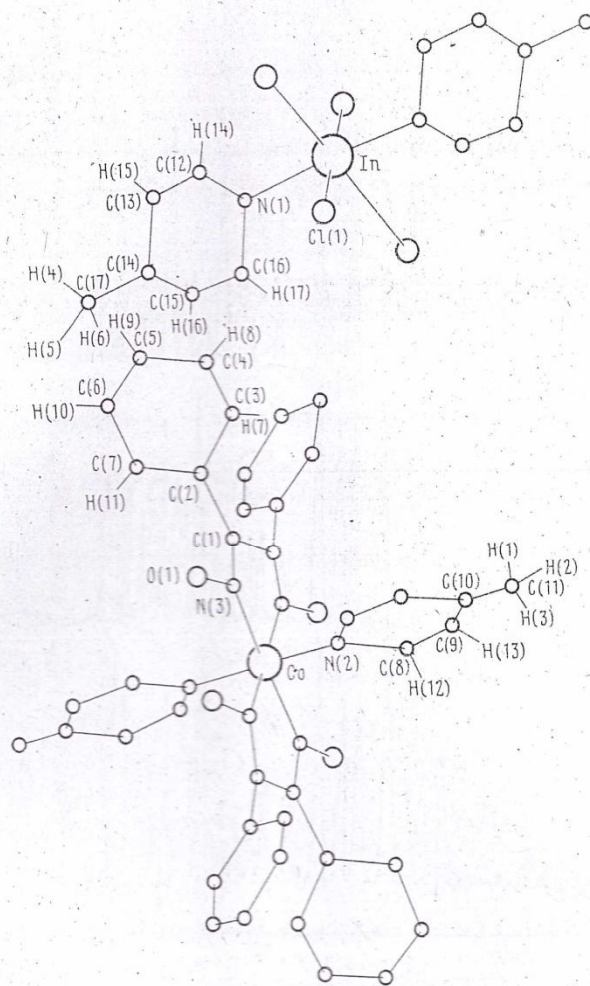


Рис. 2. Структура комплекса VII

устойчивость соединений оказывает влияние природа внутрисферных лигандов: при одних и тех же галогенид-ионе и аминлиганде температура полного разложения вещества уменьшается в ряду  $T_{DH} \geq T_{DpH} \geq T_{N_{10x1mH}}$ , а при одних и тех же диоксиде и кислотном остатке  $T_{i-Pic} \approx T_{s-Pic} > T_{Py} > T_{2-Pic}$ . Природа галогенид-иона также оказывает влияние на термическую устойчивость: она уменьшается при переходе от хлоридного комплекса к бромидному.

Анализ дериватограмм комплексов I–X и XI–XIII показал, что в области  $110-160^\circ$  у первых наблюдаются два, а у вторых – один эндотермический эффект, которые сопровождаются убылью массы, и один экзотермический эффект при  $185-230^\circ$ , соответствующий полному разложению комплекса. Судя по потере массы, первый эффект у соединений I–X отвечает отрыву двух молекул амина (пиридина или пиколинов). Подтверждением этому служат результаты элементного анализа комплекса I, нагретого до  $130^\circ$ .

Найдено, %: Co 8,40; In 16,30; N 11,97; Cl 20,25. Для  $CoInC_{18}H_{24}N_6O_4Cl$  вычислено, %: Co 8,38; In 16,34; N 11,93; Cl 20,17.

По методу Хоровица – Мецгера [11] с учетом дополнения Топора

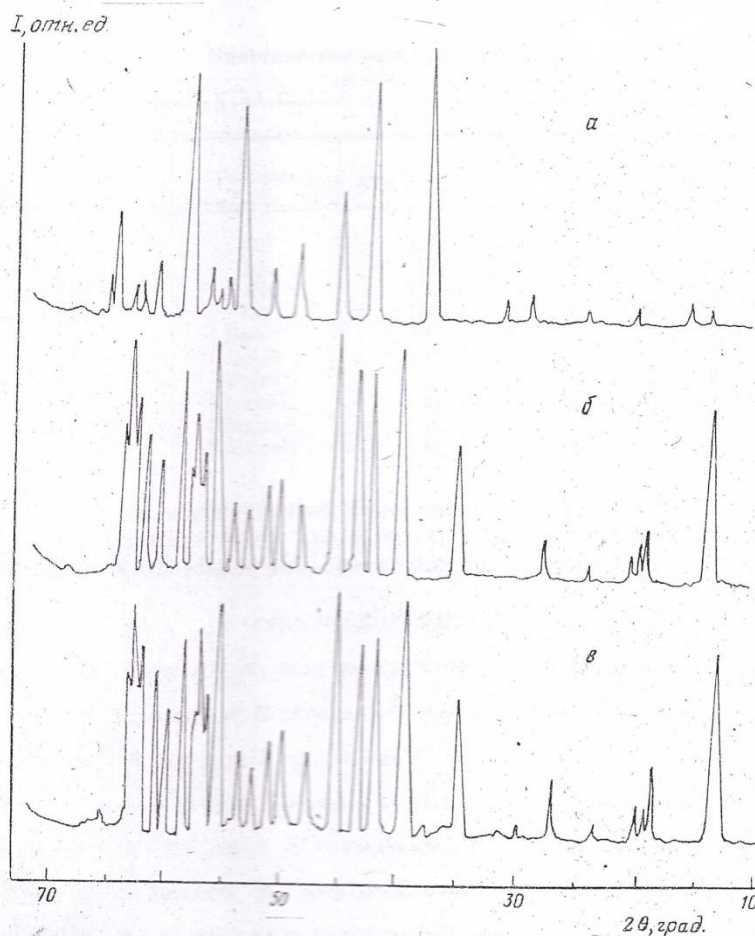


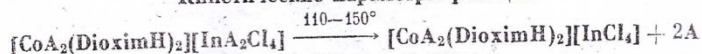
Рис. 3. Дифрактограммы комплекса I (а), комплекса XI (б), продукта пиролиза комплекса I при 130° (в)

[12] были оценены кинетические параметры отрыва амина на первой стадии пиролиза комплексов I–X. Полученные результаты представлены в табл. 4, из которой видно, что кинетические параметры процесса отщепления амина зависят от природы диоксима: при переходе от диметилглиоксиматных комплексов (I–IV) к 1,2-циклогександиондиоксиматным (VIII–X)  $E^\ddagger$  изменяется в ряду:  $E_{\text{DH}}^\ddagger > E_{\text{DpH}}^\ddagger > E_{\text{NiOximH}}^\ddagger$ . Природа амина также влияет на кинетические параметры: при переходе от 2-пиколин- к 4-пиколинсодержащим соединениям  $E^\ddagger$  и  $\lg z$  возрастают. Низкие значения  $E^\ddagger$  и  $\lg z$  реакции отщепления 2-пиколина от комплекса II, по-видимому, связаны со стерическим влиянием  $\text{CH}_3$ -группы, а высокие значения этих параметров у 3- и 4-пиколинсодержащих веществ согласуются с ростом  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных свойств этих лигандов по сравнению с пиридином.

Отрыв аминов (пиридина и пиколинов) на первой стадии пиролиза происходит, по-видимому, от анионного комплекса индия, у которого при этом октаэдрическое окружение изменяется на тетраэдрическое. В пользу этого свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа продукта пиролиза соединения I, представленные на рис. 3, из которо-



## Кинетические параметры реакции



A	DioximH	$E^\ddagger$ , кДж/моль	lg z	$K \cdot 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	DH	125	12,6	4,8
2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DH	82	8,2	2,6
3-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DH	150	14,9	4,5
4-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DH	152	15,3	3,2
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	DphH	109	10,9	3,5
3-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DphH	141	14,0	2,8
4-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DphH	140	14,7	3,8
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	NioximH	103	10,2	2,9
3-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	NioximH	136	13,2	2,5
4-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	NioximH	150	15,2	5,8

го видно, что он изоструктурен бромидному комплексу XI. Подтверждением этому служит и тот факт, что дальнейший пиролиз хлоридных соединений I—X протекает аналогично бромидным XI—XIII.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самусь Н. М., Цапков В. И., Шафранский В. Н. // Ж. общ. химии. 1991. Т. 61. № 2. С. 308.
2. Хорошун И. В., Самусь Н. М., Ющенко С. П. и др. // Ж. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 12. С. 3053.
3. Булярский С. В., Бурбуля Н. Ф., Голбан Г. Н. и др. / А. с. № 857742 СССР. 1981 // Б. И. 1981. № 31. С. 201.
4. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 5. С. 1029.
5. Печарский В. К., Завалий Н. Ю., Аксельрод Л. Г. и др. // Вестн. Львов. ун-та. 1984. Т. 25. № 1. С. 9.
6. Симонов Ю. А., Мазус М. Д., Попа И. А. и др. // Ж. структур. химии. 1989. Т. 30. № 3. С. 155.
7. Kurihara T., Ohashi Y., Sasada Y. // Acta crystallogr. 1982. V. 38B. No. 9. P. 2484.
8. Uchida A., Ohashi Y., Sasada Y. et al. // Acta crystallogr. 1984. V. 40B. No. 5. P. 473.
9. Kurihara T., Uchida A., Ohashi Y. et al. // Acta crystallogr. 1984. V. 40C. No. 9. P. 1557.
10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1988. С. 311.
11. Horowitz H. H., Metzger G. A. // Analyt. Chem. 1963. V. 35. No. 10. P. 1464.
12. Топор Н. Д. // Вестн. МГУ. Геология. 1967. № 1. С. 84.

Молдавский государственный  
университет  
Институт прикладной физики  
АН Республики Молдова

Поступила в редакцию  
17.12.91