

А. В. АБЛОВ

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ДИОКСИМИНОВ КОБАЛЬТА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 15 IV 1954)

Соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом и другими α -диоксимами, описанные впервые Л. А. Чугаевым⁽¹⁾, всегда содержат два остатка диоксима на один атом кобальта, например: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}$; $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{NH}_3(\text{NO}_2)]$; $\text{Me}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^*$. Несмотря на все старания Л. А. Чугаева и других исследователей, не удалось получить соединения, заключающие на один атом кобальта только один остаток диоксима.

Цухида с сотр.⁽²⁾ показали, что при взбалтывании раствора чугаевского неэлектролита $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]$ с порошком энантиоморфного кварца имеет место асимметрическая адсорбция, после чего раствор показывает слабое вращение поляризованного света. Для объяснения этого явления авторы приписали неэлектролиту *цис*-конфигурацию (I) ($\text{A} = \text{NH}_3$; $\text{B} = \text{Cl}$).

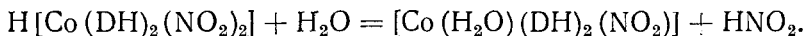
Накацука и Иинума⁽³⁾ получили соединение с двумя молекулами ортофенилендиамина $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а не с одной молекулой этого адденда. Они пришли к выводу, что в диоксимидах кобальта два остатка диметилглиоксима находятся в одной плоскости и диоксимины имеют *транс*-конфигурацию (II).

Цухида⁽⁴⁾ присоединился к этому мнению и дал другое объяснение расщепляемости неэлектролита $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]$.

Таким образом, в пользу конфигурации (II) с остатками DH, лежащими в одной плоскости, говорят результаты опытов Накацука, а в пользу *цис*-конфигурации (I) не остается никаких доводов.

Следующие факты говорят неопровержимо в пользу *транс*-конфигурации диоксиминов кобальта.

Л. А. Чугаев⁽⁵⁾ нашел, что при нагревании раствора динитробисдиметилглиоксимокобальткислоты одна нитрогруппа очень легко отщепляется и получается нитробисдиметилглиоксимоаквокобальт по уравнению:



Эта реакция аналогична поведению солей *транс*-динитротетрааминкобальта (кроцеосолей) при нагревании с соляной кислотой, когда получается хлорид хлоронитротетрааминкобальта, а с более разбав-

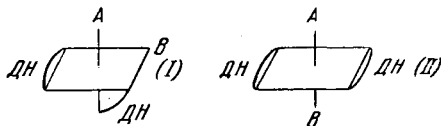
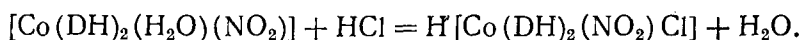


Рис. 1

* DH обозначает остаток диметилглиоксима $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3$.
 $\parallel \quad \parallel$
 $\text{NOH} \quad \text{NO}$

ленной кислотой — соль нитроаквотетраамминкобальта. Такое легкое отщепление одной, и только одной, нитрогруппы из кислоты Чугаева $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)]$ может быть объяснено в свете закономерности транс-влияния И. И. Черняева тем, что две нитрогруппы должны находиться в транс-положении. Но закономерность Черняева требует, чтобы молекула воды в нитроаквосоединении, находящаяся в транс-положении к нитрогруппе, была лабильна и обладала повышенной способностью к замещению на другие группы, как это имеет место у солей нитроаквотетраамминкобальта, легко переходящих при действии кислот в соли ацидонитротетраамминкобальта⁽⁶⁾.

Действительно, нами было найдено, что при действии конц. соляной (соответственно, бромистоводородной) кислоты на нитроаквосоединение происходит замещение молекулы воды на HCl (соотв. HBr) с образованием хлорнитробисдиметилглиоксимокобальтикислоты по уравнению:



Полученное соединение легко растворяется в воде в отличие от нитроаквосоединения, и раствор имеет сильно кислую реакцию. Хлорнитробисдиметилглиоксимокобальтикислота является сильной кислотой, выделяющей на холоду CO_2 из карбонатов.

Хлорнитрокислота при действии NaNO_2 переходит в соль кислоты Чугаева, что исключает возможность изменения пространственного расположения двух групп при переходе:

динитрокислота $\rightarrow$ нитроаквосоединение $\rightarrow$ хлорнитрокислота.

Следует отметить, что при замене четырех аммиаков в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ двумя остатками DH транс-влияние нитрогруппы значительно усиливается.

Интересно провести параллель между динитрокислотой Чугаева и соответствующим соединением иридия, описанным В. В. Лебединским и И. А. Федоровым⁽⁷⁾. При кипячении динитробисдиметилглиоксимиридий-III-кислоты с соляной кислотой только одна нитрогруппа вступает в реакцию и дает хлорнитрокислоту $\text{H}[\text{Ir}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]$, аналогичную с полученной нами кобальтикислотой. Это говорит о транс-расположении двух нитрогрупп, хотя В. В. Лебединский и И. А. Федоров приписывают своей кислоте цис-конфигурацию⁽⁸⁾. В пользу транс-конфигурации говорит и замещаемость только одного хлора в $\text{Me}[\text{Rh}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ на другие кислотные остатки или на молекулу тиомочевины⁽⁹⁾.

Экспериментальная часть

Нитробисдиметилглиоксимоаквокобальт $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{DH})_2\text{NO}_2]$ был получен Л. А. Чугаевым⁽⁵⁾ нагреванием водного раствора динитробисдиметилглиоксимокобальтикислоты $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2 \cdot (\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая в свою очередь получалась из легко доступной натриевой соли. Получение динитрокислоты ввиду ее растворимости связано с потерями. Нами первоначальный метод Чугаева был несколько изменен, что позволяет получать нитроаквосоединение с хорошим выходом за один прием. Для этого натриевая соль динитрокислоты $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяется в 10-кратном количестве горячей воды, добавляется 1,5 эквивалента разбавленной серной кислоты, и смесь нагревается в чашке на водяной бане при непрерывном помешивании. Выделившееся коричневое кристаллическое вещество отсасывается, промывается холодной водой и под конец спиртом. Выход достигает 70% по отношению к натриевой соли динитрокислоты.

Получение хлоронитробисдиметилглиоксимокобальтйкислоты $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Измельченное в порошок нитроаквосоединение обливается на холоду конц. соляной кислотой. Уже через несколько минут цвет вещества из светлорычневого становится рынжево-рычневым. Спустя несколько часов вещество отсасывают и промывают соляной кислотой (1:1), под конец спиртом и высушивают на воздухе. Выход почти количественный (свыше 95%). В конц. соляной кислоте вещество почти нерастворимо. В холодной воде и спирте растворяется с трудом, в теплой воде легко.

Найдено %: Cl 9,10

$\text{H}[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Cl 9,10

Вещество может быть получено в кристаллическом состоянии растворением его в холодном или теплом спирте и осаждением окрашенного в рыно-рычневый цвет фильтрата конц. соляной кислотой. Красивые рыновато-рычневые кристаллы.

Почти с количественным выходом можно очистить вещество, растворяя его в теплой воде и осажая фильтрат конц. соляной кислотой. Почти сейчас же начинают выделяться кристаллы, причем окраска раствора переходит из рычнево-рыной в рынжево-рыную, а к концу выделения кристаллов в слабо желтую. Вещество отсасывается на фильтре, промывается разбавленной соляной кислотой и один раз спиртом. Рынжево-рычневые кристаллы, под микроскопом ромбы и реже шестиугольники. В вакууме над хлористым кальцием вещество в весе не теряет. При нагревании достигнуть постоянного веса нельзя.

Найдено %: Co 15,27; 14,79; Cl 9,26; 8,93

$\text{H}[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Co 15,12; Cl 9,10

Водный довольно концентрированный раствор хлоронитробисдиметилглиоксимокобальтйкислоты, нагретый в течение короткого времени до 80—90°, выделяет обильный осадок нитробисдиметилглиоксимоаквокобальта, что указывает на быстро идущую гидратацию.

Хлоронитробисдиметилглиоксимокобальтйкислота является сильной кислотой. При обливании твердой кислоты концентрированным раствором углекислого натрия выделяется двуокись углерода.

Определение pH водного раствора этой кислоты также указывает на то, что она является сильной кислотой.

При разведении 1 моль в 250 л воды при 25° получены следующие значения pH (хингидронный электрод). Хлоронитрокислота: вскоре после разведения 2,29, через сутки 2,27; динитрокислота: вскоре после разведения 2,34, спустя 4 дня 2,36 вычислено для полной диссоциации одноосновной кислоты для этого разведения pH 2,40.

Перевод хлорнитрокислоты в динитрокислоту. Хлоронитрокислота $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ обливается небольшим количеством холодной воды и добавляется вычисленное количество углекислого натрия. После растворения кислоты и прекращения выделения двуокиси углерода добавляется вычисленное количество натрия. Выпадает желтый осадок. На следующий день содержимое колбочки слегка нагревается, происходит растворение осадка. Из фильтрата постепенно выделяются желтые призмочки, идентичные по внешней форме с натриевой солью динитробисдиметилглиоксимокобальтйкислоты, синтезированной по Чугаеву.

Из натриевой соли были получены свободная динитрокислота и аквонитросоединение, идентичные по кристаллической форме и растворимости с продуктами Л. А. Чугаева.

Бромонитробисдиметилглиоксимокобальтикс л о т а $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растертое в порошок нитроаквосоединение обливается 30% бромистоводородной кислотой. Через несколько часов вещество отсасывается, промывается разбавленной бромистоводородной кислотой (1:1) и 1—2 раза спиртом. Выход почти количественный. Для очистки вещество растворяется в теплой воде и коричневый раствор осаждается конц. бромистоводородной кислотой. Коричневые кристаллы, под микроскопом ромбы и шестиугольники. Для анализа было взято воздушно-сухое вещество. В вакууме над хлористым кальцием вещество теряет полностью воду.

Найдено %: Co 12,91; 12,91; Br 19,00; H_2O 3,98; 4,16
 $\text{H}[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Co 13,58; Br 18,41; H_2O 4,15

Как видно из результатов анализа, продукт не является совершенно чистым.

При обливании нитросоединения иодистоводородной кислотой сейчас же происходит разложение с обильным выделением иода.

Кишиневский государственный
университет

Поступило
20 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений, М., 1906.
- ² R. Tsuchida, M. Kobayashi, A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **11**, 38 (1936).
- ³ Y. Nakatsuka, H. Iinuma, *ibid.*, **11**, 48 (1936).
- ⁴ R. Tsuchida, M. Kobayashi, *ibid.*, **12**, 83 (1937).
- ⁵ Л. А. Чугаев, Бер., **41**, 2226 (1903); ЖРФХО, **41**, 1355 (1909).
- ⁶ A. Werner, Ber., **40**, 4129 (1907).
- ⁷ В. В. Лебединский, И. А. Федоров, Изв. сектора платины, **18**, 23 (1945).
- В. В. Лебединский, И. А. Федоров, там же, **17**, 81 (1940).
- ⁹ В. В. Лебединский, И. А. Федоров, там же, **21**, 157 (1948).