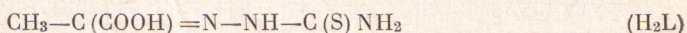


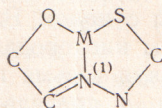
Г. Ф. ВОЛОДИНА, Г. А. КИОССЕ, Н. В. ГЭРБЭЛЭУ,  
академик АН МССР А. В. АБЛОВ

### СТРУКТУРА БАРИЕВОЙ СОЛИ ХЕЛАТА ХРОМА (III) С ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Ранее были описаны координационные соединения  $3d$  элементов с тиосемикарбазонами салицилового альдегида (<sup>1</sup>), диацетилмонокси-жа (<sup>2</sup>), антраилового альдегида (<sup>4a, 6</sup>), 8-хинолинальдегида (<sup>5</sup>), 2-пиридинальдегида (<sup>6</sup>) и пировиноградной кислоты (<sup>7a-r</sup>). В этих координационных соединениях названные тиосемикарбазоны ведут себя как тридентатные лиганды, присоединяясь к центральному атому через азот гидразинового остатка, серу и атом третьей хелатофорной группы тиосемикарбазона. В частности, тиосемикарбазон пировиноградной кислоты



образует с центральным атомом два металлоцикла, как это схематически передается формулой:



Исходя из того, что в координационных соединениях металлов с тиосемикарбазидом (<sup>8</sup>) металлсодержащий цикл является плоским и что три ковалентности азота (1) являются гибридными  $sp^2$ -орбиталями и находятся в одной плоскости, было сделано предположение, что перечисленные тридентатные тиосемикарбазоны должны вести себя в комплексах как плоские или приблизительно плоские лиганды (<sup>4a, 6, 7a, 9</sup>).

Для подтверждения этого предположения и выяснения тонкости строения координационных соединений переходных металлов с тиосемикарбазонами мы предприняли рентгеноструктурное исследование бариевой соли комплекса хрома с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты  $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{L})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , которую получали по следующей методике.

В высокую пробирку насыпали 2—3 г крупнокристаллического  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и осторожно приливали к нему 30—35 мл насыщенного на холоду раствора  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{L})_2]$ , синтезированного согласно (<sup>7a</sup>). Постепенно, в течение нескольких суток, по мере растворения  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  диффузирования его по высоте пробирки, выросли крупные, хорошо ограниченные кристаллы в форме плоских удлиненных (до 5—8 мм) пластин темно-красно-коричневого цвета. Выход вещества  $\sim 2$  г.

Найдено %: Cr 10,69; Ba 14,26; N 17,30; C 20,19; H 3,20  
 $\text{Cr}_2\text{BaC}_{16}\text{H}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Вычислено %: Cr 10,74; Ba 14,17; N 17,35; C 19,84; H 3,1

Для рентгеноструктурного исследования кристаллы тщательно промывали насыщенным при комнатной температуре водным раствором этого же комплекса и затем осторожно сушили между листами фильтровальной бумаги.

Кристаллы удлинены вдоль оси  $b$ . Параметры элементарной ячейки определены из рентгенограмм вращения и вейсенбергограмм (камера

РГНС-2, Cu-излучение):  $a = 27,99 \pm 0,03$ ;  $b = 8,35 \pm 0,02$ ;  $c = 17,17 \pm 0,04$  Å;  $\beta = 120^\circ 12'$ . При плотности  $\rho_{\text{крист}} = 1,84$  г/см<sup>3</sup> ячейка содержит 4 формульных единицы  $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{L})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\rho_{\text{теор}} = 1,85$  г/см<sup>3</sup>). Погасания рефлексов ( $h0l : l = 2n + 1$ ,  $hkl : h + k = 2n + 1$ ) приводят к двум возможным пространственным группам:  $Cc$  или  $C2/c$ .

Внешняя форма кристаллов позволяет предположить наличие в них центра симметрии, и предварительная расшифровка структуры проведена в рамках центросимметричной группы  $C2/c$ .

Из проекций межатомных векторов  $P(w, u)$  и  $P(u, v)$  найдены координаты тяжелого атома бария, который занимает частные четырехкратные положения на двойных осях, и атомов хрома и серы. Эти данные использовались для построения проекций электронной плотности  $\sigma(z, x)$  и  $\sigma(x, y)$ . Анализ  $\sigma(z, x)$ ,  $\sigma(x, y)$  и взвешенного синтеза  $C_1(w, u)$  позволил наметить положения всех остальных атомов и выяснить мотив структуры. Рабочей явилась развертка первой слоевой линии вращения вокруг оси  $b$ . Из взвешенных проекций электронной плотности  $S_1(z, x)$  и  $C_1(z, x)$  определены и уточнены  $z$ -,  $x$ - и  $y$ -координаты практически всех атомов (перекрывающиеся атомы разделены при помощи соответствующих фазовых проекций<sup>(10)</sup>).  $x$ - и  $z$ -координаты атомов уточнены методом наименьших квадратов по данным  $178 F_{\text{h0l}}^2$  и  $227 F_{\text{hkl}}^2$ ; полученные координаты приводятся в табл. 1, фактор недостоверности структуры, вычисленный по ним,  $R_{\text{hkl}} = 17,5\%$ ,  $B_{\text{hkl}} = 2,2$  Å<sup>2</sup>.

Структуру можно рассматривать как молекулярную, состоящую из нейтральных островных единиц  $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{L})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с симметрией 2 (рис. 1). В каждой из таких «молекул» ион  $\text{Ba}^{2+}$  окружен двумя октаэдрическими хелатными анионами  $(\text{CrL}_2)^-$ . Интересно, однако, что два лиганда  $\text{L}$  не равноценны в хелате, только у одного лиганда оба атома кислорода  $\text{COO}^-$ -группы связаны с ионом  $\text{Ba}^{2+}$ . Таким образом, громоздкий катион  $\text{Ba}^{2+}$  окружают атомы кислорода двух молекул тиосемикарбазона и пяти молекул воды, образуя весьма неправильный девятивершинник. Расстояния  $\text{Ba} - \text{O}$  лежат в пределах  $2,71 - 3,09$  Å, аналогично структуре бариевого комплекса с антибиотиком X-537 A  $\text{Ba}(\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{O}_8)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>(11)</sup>. Кислороды второй молекулы тиосемикарбазона хелатного аниона  $(\text{CrL}_2)^-$ , которые не входят в ближайшее окружение атома  $\text{Ba}$ , образуют, по-видимому, водородные связи с молекулами воды девятивершинника:  $\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_{\text{III}} - 2,70$  Å,  $\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_{\text{II}} - 2,78$  Å. Атом хрома в  $(\text{CrL}_2)^-$  координирует две молекулы тиосемикарбазона и октаэдрически окружен атомами азота в транс-, кислорода и серы в цис-положениях (средние

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры бариевой соли хелата хрома (III) с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ba	0	0,764	0,25	N <sub>3</sub>	0,176	0,47	0,140
Cr	0,131	0,127	0,267	N <sub>4</sub>	0,163	0,03	0,392
S <sub>1</sub>	0,198	0,290	0,268	N <sub>5</sub>	0,198	-0,10	0,417
S <sub>2</sub>	0,172	-0,12	0,247	N <sub>6</sub>	0,231	-0,34	0,378
O <sub>1</sub>	0,061	0,02	0,228	C <sub>1</sub>	0,021	0,12	0,158
O <sub>2</sub>	-0,028	0,03	0,111	C <sub>2</sub>	0,034	0,19	0,103
O <sub>3</sub>	0,109	0,32	0,328	C <sub>3</sub>	-0,003	0,24	0,025
O <sub>4</sub>	0,112	0,34	0,449	C <sub>4</sub>	0,154	0,36	0,162
H <sub>2</sub> O <sub>I</sub>	0	0,44	0,25	C <sub>5</sub>	0,131	0,24	0,413
H <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	0,080	0,66	0,407	C <sub>6</sub>	0,161	0,10	0,462
H <sub>2</sub> O <sub>III</sub>	0,080	0,59	0,222	C <sub>7</sub>	0,167	0,05	0,540
N <sub>1</sub>	0,088	0,24	0,144	C <sub>8</sub>	0,202	-0,20	0,362
N <sub>2</sub>	0,103	0,34	0,095				

расстояния: Cr — S — 2,40, Cr — O — 2,02, Cr — N — 2,09 Å). Cr-октаэдр очень искажен: атомы O<sub>1,3</sub> и S<sub>1,2</sub> не образуют плоский четырехугольник, а скорее тетраэдр — между плоскостями CrO<sub>1,3</sub> и CrS<sub>1,2</sub> угол ~24°, а угол < N<sub>1</sub>CrN<sub>4</sub> существенно отличен от 180°. Оба пятичленных хелатных кольца каждой молекулы почти плоские, но несколько наклонены друг к другу (~6°) плоскости же колец разных молекул расположены под углом 85°. Описанные «острова» удерживаются в кристалле системой

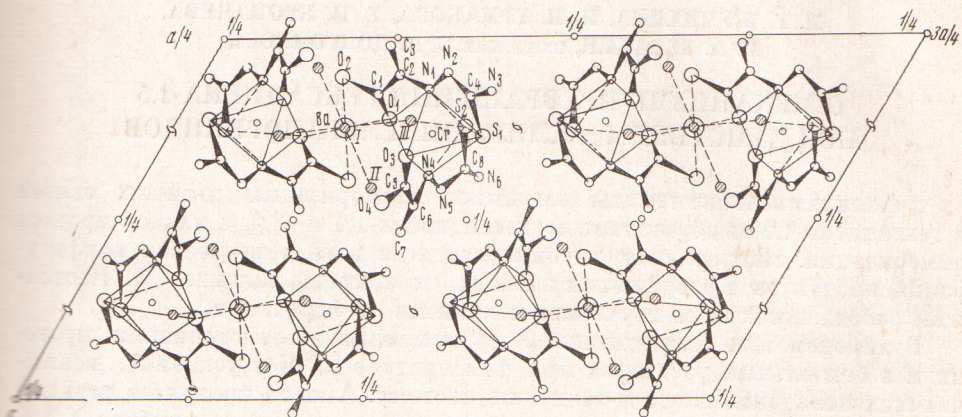


Рис. 1. Проекция структуры Ba[Cr(L)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O на плоскость (z, x)

межмолекулярных и водородных связей, о которых мы скажем подробнее после уточнения структурных параметров.

В работе М. Мэтью и Г. Ж. Паленик<sup>(12)</sup> дается рентгеноструктурная расшифровка комплекса никеля с другим тридентатным тиосемикарбазоном, именно с тиосемикарбазоном изохинолин-1-карбоксальдегида (HQ). Авторы<sup>(12)</sup> нашли, что этот лиганд практически плоский. Выполненная нами расшифровка структуры Ba[Cr(L)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O показывает, что и в случае тиосемикарбазона пировиноградной кислоты лиганд присоединяется своими хелатоформными группами к центральному атому с образованием двух металлоциклов, расположенных примерно в одной плоскости, но так как H<sub>2</sub>L является менее жесткой молекулой, чем тиосемикарбазон изохинолин-1-карбоксальдегида, искажение в ней, вероятно, больше. Обсуждение межатомных расстояний и углов в молекулах мы откладываем до уточнения структуры.

Институт химии  
Академии наук МССР  
Кишинев

Поступило  
23 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, ЖНХ, 9, 2325 (1964); 10, 61, 1135 (1965).  
<sup>2</sup> Н. В. Гэрбэлэу, ЖНХ, 13, 2467 (1968). <sup>3</sup> А. В. Аблов, Н. И. Беличук, ЖНХ, 8, 77, 612 (1963). <sup>4</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, М. В. Шопрон, а) ЖНХ, 15, 1875 (1970); б) ЖНХ, 16, 723 (1971). <sup>5</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Б. Т. Олей, ЖНХ, 15, 2705, 3114 (1970); ЖНХ, 16, 189 (1971). <sup>6</sup> А. В. Аблов, Н. И. Беличук, ЖНХ, 14, 179 (1969). <sup>7а</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу и др., ЖНХ, 15, 123 (1970); б) А. В. Аблов, Н. И. Беличук, Л. Ф. Чапурина, ЖНХ, 15, 119 (1970); в) А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, ЖНХ, 15, 1854 (1970); г) Н. В. Гэрбэлэу, А. В. Аблов, М. Д. Ревенко, ЖНХ, 15, 2386 (1970). <sup>8</sup> L. Cavalca, M. Nardelli, G. Branchi, Acta crystallogr., 13, 688 (1960); R. Gronbaeck, S. E. Rasmussen, Acta chem. scand., 16, 2325 (1962); L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, Acta crystallogr., 15, 1139 (1962). <sup>9</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Н. Я. Негряцэ, ЖНХ, 14, 986 (1969). <sup>10</sup> И. М. Руманова, Кристаллография, 3, 6, 664 (1958). <sup>11</sup> S. M. Johnson, J. Herrin et al., Chem. Commun., 2, 72 (1970). <sup>12</sup> M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc., 91, 6310 (1969).