Доклады Академии наук СССР
1972. Том 204, № 5

УДК 539.26+541.49+546.73 **ХИМИЯ**

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Л. И. ЛАНДА, Ю. А. СИМОНОВ,
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, Н. Н. ПРОСКИНА, М. Г. ГИМЕЛЬМАН

СТРОЕНИЕ АДДУКТА ТИОМОЧЕВИНЫ К ХЛОРИДУ 1,6-ДИХЛОРО-БИС-ЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТА(III)

В ряде работ отмечается, что из растворов, содержащих хлорид 1,6-дихлоро-бис-этилендиаминкобальта (III) и тиомочевину (Thio), выделяются зеленые кристаллы состава $Co\,en_2Cl\cdot nThio$. В зависимости от условий работы на 1 атом кобальта приходится от одной до трех молекул тиомочевины. Бэйкер и др. ([1]), которые впервые описали одно из таких соединений, именно с 1 молекулой тиомочевины, приписали ему строение $[Co\,en_2ThioCl]^{2+}$, но не привели никаких доказательств того, что тиомочевина координирована у кобальта. Авторы считают, что тиомочевина связана с кобальтом через атом серы, хотя и.-к. спектры не подтверждают этого. П. В. Гогоришвили и сотрудники ([2]) получили продукты присоединения $Co\,en_2Cl_3$ с 1, 2 и 3 молекулами тиомочевины. Они считают, что 1 молекула тиомочевины координирована у кобальта, а остальные не связаны непосредственно с центральным атомом. Чан и Чан ([3]) приводят ряд доводов, в частности спектральных, заставляющих рассматривать продукт, полученный Бэйкером, как аддукт транс-$[Co\,en_2Cl_2]Cl\cdot Thio$. Для однозначного выяснения строения соединений этого типа было предпринято рентгеноструктурное исследование.

При добавлении к водному раствору 1,6-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ немногим более 3 мол. тиомочевины выделились зеленые кристаллы состава $Co\,en_2Cl_3\cdot 3Thio$ (см. также ([4])). Это соединение можно перекристаллизовать в присутствии небольшого избытка тиомочевины.

	Найдено %: C 16,22; H 5,36; N 27,11; S 18,37
$Co(C_2H_8N_2)_2Cl_3(CH_4N_2S)_3$.	Вычислено %: C 16,36; H 5,49; N 27,36; S 18,72

Рентгенографическими методами фиксирована триклинная ячейка с параметрами: $a = 6{,}23 \pm 0{,}03$; $b = 9{,}23 \pm 0{,}05$; $c = 10{,}55 \pm 0{,}05$ Å; $\alpha = 105{,}3 \pm 0{,}5°$; $\beta = 92{,}1 \pm 0{,}5°$; $\gamma = 109{,}5 \pm 0{,}5°$; $\rho_{пикн} = 1{,}54$; $\rho_{рентг} = 1{,}51$; $Z = 1$.

При валовом составе $Co\,en_2Cl_3\cdot 3Thio$ было отдано предпочтение ацентричной пространственной группе $P1$, однако не исключалась возможность статистического распределения одной тиомочевины с атомом хлора. Классическая статистика интенсивностей также делала вероятной ацентричную группу. Экспериментальный материал состоял из набора отражений типа (Hkl), $H = 0$—4; $(hk0)$; $h0l$, полученных в рентгенгониометре КФОР-4 на неотфильтрованном Mo-излучении (всего 850 независимых, отличных от нуля отражений). При пересчете от интенсивностей к F^2 делались поправки на поляризационный и лоренцовской факторы, поглощение в кристалле не учитывалось.

На первом этапе исследования было построено трехмерное распределение функции межатомных векторов $P(uvw)$ (рис. 1). Распределение пиков на патерсоновской карте позволило сделать предположение о псевдоцентросимметричном распределении 3 атомов хлора и 3 атомов серы в ячейке. Пик с координатами $u = 0{,}30$; $v = 0{,}17$; $w = 0{,}08$ был идентифицирован как двойной пик Co — A (A = Cl или S), а характерные трой-

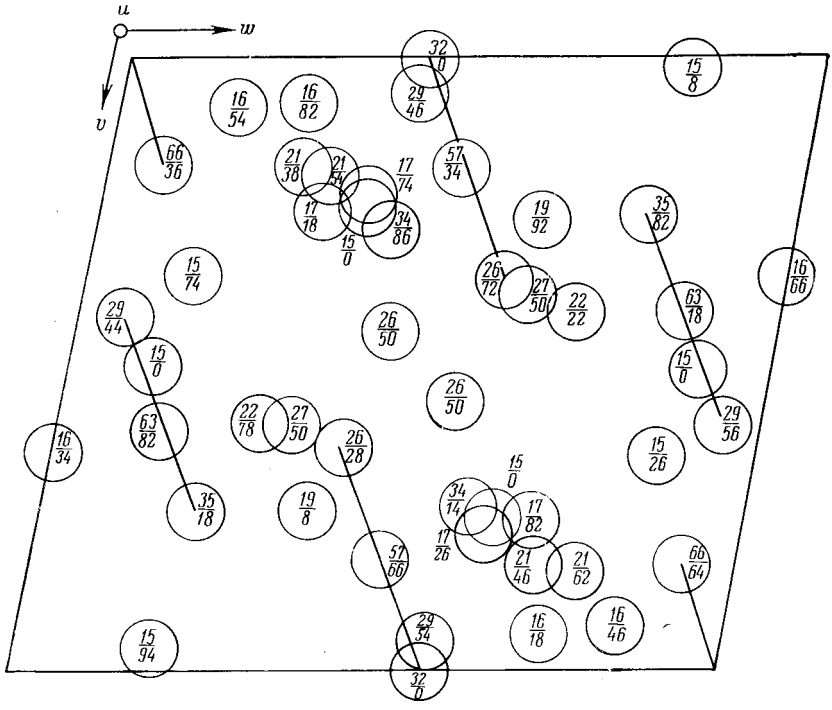

Рис. 1. Трехмерное распределение функции межатомных векторов кристалла $Coen_2Cl_3 \cdot 3Thio$

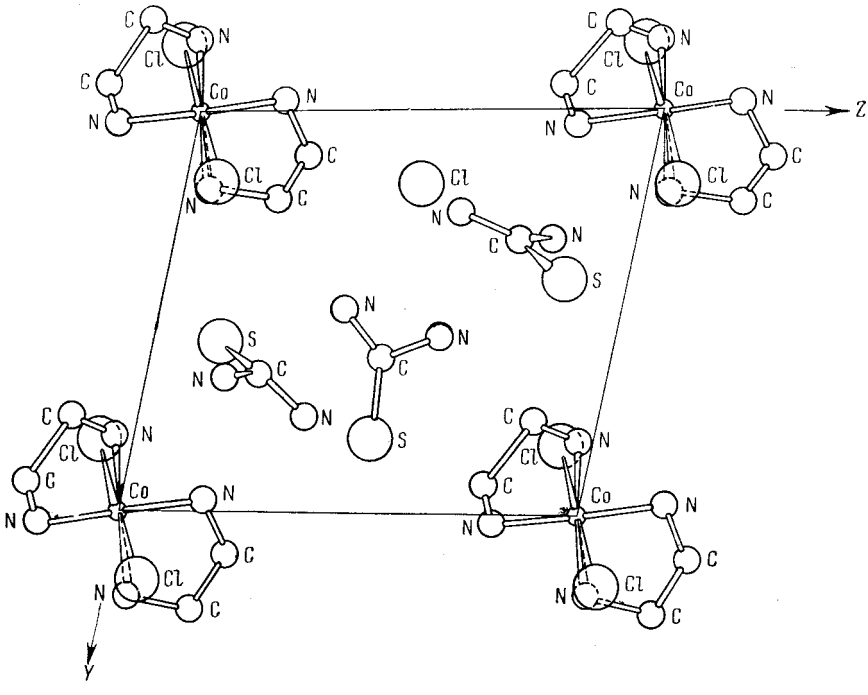

Рис. 2. Проекция структуры 1,6-$[Coen_2Cl_2]Cl \cdot 3Thio$ на плоскость (YZ)

ки, выделенные на рис. 1, как отражения трансфрагмента A — Co — A в тяжелых атомах внешней сферы структуры. Таким образом, на этом этапе исследования было доказано транс-строение комплекса. Дальнейшая расшифровка структуры велась с помощью суперпозиционных методов ([5]). На синтезе, полученном из $M_4(XYZ)$, были локализованы почти все атомы структуры. Обычная процедура уточнения по трехмерному экспериментальному материалу методом наименьших квадратов позволила довести фактор сходимости до $R(hkl)$ 0,15.

Проекция структуры на плоскость (YZ) представлена на рис. 2. Структура состоит из комплексных катионов 1,6-$[Co\,en_2Cl_2]^+$, ионов Cl^- и свободных молекул тиомочевины. Комплексный катион близок к центросимметричному. Два атома хлора находятся в транс-положении с расстояниями Co — Cl 2,30 Å. Четыре азота 2 молекул этилендиамина находятся в плоскости, перпендикулярной прямой Cl — Co — Cl, и образуют вокруг Co слегка искаженный квадрат со средним расстоянием Co — N ~ ~ 2 Å. Расстояния и углы в этилендиамине близки к литературным. Три молекулы тиомочевины в комплекс не входят. Можно предположить образование водородных связей между NH_2-группами молекул тиомочевины с атомами серы соседних молекул тиомочевины и внешним ионом хлора.

Таким образом, тиомочевина не входит во внутреннюю координационную сферу в случае наиболее богатого этим лигандом соединения $Co\,en_2Cl_3 \cdot 3Thio$. Тем более не должно содержать тиомочевину во внутренней сфере соединение $Co\,en_2Cl_3 \cdot Thio$, образующееся в более мягких условиях. Проводится уточнение структуры.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность В. Н. Биюшкину и Г. А. Киоссе за обсуждение результатов и А. Б. Товбису за помощь при расчете функций минимализации.

Институт прикладной физики
Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
7 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. A. Baker, F. M. Gaesser, J. Inorg. and Nucl. Chem., **25**, 9 (1963). [2] П. В. Гогоришвили, Л. Р. Цицишвили, М. В. Чрелашвили, Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, Тбилиси, 1970. [3] S. C. Chan, F. K. Chan, Austral. J. Chem., **22**, 12 (1969). [4] И. Б. Барановский, Г. С. Коваленко, А. В. Бабаева, ЖНХ, **15**, 4, 954 (1970). [5] В. И. Симонов, ДАН, **136**, 813 (1961).