

УДК 539.26:544.49:546.562

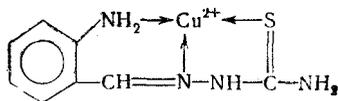
ХИМИЯ

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, В. К. РОТАРУ, Г. А. КИОССЕ,
Т. И. МАЛИНОВСКИЙ, М. В. ШОПРОН, Н. В. ГЭРБЭЛЭУ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА *o*-АМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА К НИТРАТУ МЕДИ (II)

В рамках проводимого нами систематического изучения координационных соединений $3d$ -элементов с тиосемикарбазами были исследованы комплексы с тиосемикарбазоном *o*-аминобензальдегида (L). Было показано, что в соединениях кобальта (III) L является трехдентатным, вероятно, плоским лигандом, который координируется у атома металла атомами серы, азота гидразинового остатка и азота аминогруппы (¹). Такой способ присоединения подобного рода лигандов к центральному атому подтвердился в появившихся недавно структурных исследованиях комплексов металлов с другими трехдентатными тиосемикарбазами (^{2, 3}).

С солями меди (II) L образует зеленые комплексы состава $\text{CuX}_2 \cdot \text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{NCS}, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4$), в которых этот тиосемикарбазон следует рассматривать так же, как трехдентатный лиганд (⁴):



Поскольку электронные спектры отражения соединения $\text{CuX}_2 \cdot \text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ зависят от природы аниона X (⁴), было неясно, какие еще частицы координированы у центрального атома и каков полиэдр Cu(II) в этих соединениях. С целью выяснения этого вопроса было предпринято рентгеноструктурное исследование одного из упомянутых комплексов меди (II), именно нитрата.

Так как описанный в (⁴) нитрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, синтез которого проводился в метаноле, выделяется в виде мелких непригодных для рентгеноструктурного анализа кристалликов, нами были выращены монокристаллы медленным охлаждением насыщенного водного раствора комплекса. Выпавшие крупные темно-зеленые кристаллы сушили между листами фильтровальной бумаги. Анализ полученного таким образом продукта показал, что он содержит две молекулы воды и имеет состав $\text{CuC}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{S}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Найдено %: Cu 15,15; N 20,49; S 22,84; H 3,46
Вычислено %: Cu 15,22; N 20,14; S 23,00; H 3,38

Кристаллы этого соединения принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки $a = 8,20 \pm 0,03$, $b = 15,95 \pm 0,05$, $c = 14,41 \pm 0,05$ Å; $\beta = 120,5 \pm 0,5^\circ$ определены по рентгенограммам вращения и развертками экваториальных слоев линий $0kl$ и $h0l$. Федоровская группа симметрии $P2_1/c = C_{2h}^5$ определяется однозначно по погасаниям. Измеренная в бензоле $D_{\text{плки}} = 1,69$ и $D_{\text{вык}} = 1,72$ г/см³.

Трехмерный набор интенсивностей $0kl \rightarrow 5kl$, $h0l \rightarrow 2l$ (около 1150 независимых нулевых отражений) получен в эквивалентном рентгенгонометре Вейссенберга методом кратных экспозиций ($\lambda\text{Cu K}\alpha$). Интенсивно-

сти оценивались визуально по 2^{1/4}-шкале почернений и исправлялись на (LP)-фактор без учета поглощения.

Из обычных и взвешенных проекций функции Патерсона $P_{0,1}(u, w)$ и $P_{0,1}(v, w)$ были найдены координаты атомов меди и серы. Так как эти атомы занимают положения, близкие к плоскости скользящего отражения ($y_{Cu} \cong y_S = 0,25$), их координаты z определяются из этих проекций с точностью до $c/4$. Анализ трехмерной функции Патерсона позволил разрешить эту неоднозначность. Из трехмерных синтезов электронной плотности $\rho(x, y, z)$, вычисленных по вкладам Cu и S, локализованы все

Таблица 1

Координаты базисных атомов продукта присоединения тиосемикарбазона о-аминобензальдегида к нитрату меди (II)

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
Cu	0,480	0,256	0,176	N ₃	0,750	0,393	0,273
S	0,800	0,229	0,247	N ₄	0,063	0,351	0,344
O ₁	0,432	0,249	0,322	N ₅	0,407	0,185	0,370
O ₂	0,356	0,197	0,434	N ₆	0,966	0,077	0,075
O ₃	0,451	0,117	0,348	C ₁	0,123	0,366	0,102
O ₄	0,848	0,029	0,079	C ₂	0,922	0,366	0,058
O ₅	0,143	0,051	0,126	C ₃	0,832	0,436	0,073
O ₆	0,917	0,146	0,025	C ₄	0,053	0,010	0,370
O ₇	0,423	0,137	0,119	C ₅	0,849	0,007	0,325
O ₈	0,485	0,399	0,456	C ₆	0,229	0,434	0,162
N ₁	0,208	0,293	0,067	C ₇	0,454	0,438	0,217
N ₂	0,558	0,376	0,215	C ₈	0,862	0,333	0,288

атомы структуры, за исключением атомов водорода. На последнем цикле расчета $\rho(x, y, z)$ был получен $R_{hkl} = 30,2\%$. Уточнение параметров структуры методом наименьших квадратов с учетом индивидуальных изотропных температурных поправок дало $R_{hkl} = 18,0\%$. В табл. 1 приводятся координаты базисных атомов структуры, полученные на данном этапе уточнения. Общая изотропная температурная поправка $B = 3,67 \text{ \AA}^2$.

Структура построена из островных комплексных катионов $[\text{CuL}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, внешнесферных нитрат-анионов NO_3^- и молекул воды (рис. 1). Ион меди координирует атомы S, N₁ и N₂ трехдентатного лиганда и атом кислорода молекулы воды $\text{H}_2\text{O}_{(7)}$ ($\text{Cu} - \text{S} = 2,35 \text{ \AA}$, $\text{Cu} - \text{N}_1 \cong \text{Cu} - \text{N}_2 \cong 2,00 \text{ \AA}$, $\text{Cu} - \text{O}_7 = 2,03 \text{ \AA}$). Четырехугольник S, O₇, N₁, N₂ образует сильно уплощенный неправильный тетраэдр и является основанием искаженной квадратной пирамиды, вершину которой занимает атом кислорода O₁ координированной у меди нитратогруппы NO_3 (I). Расстояние $\text{Cu} - \text{O}_1 = 2,35 \text{ \AA}$ близко к найденному в структуре нитрата бис-(1,4-диазодиазопетан)-меди(II) ⁽⁵⁾, в которой один из ионов меди также координирует NO_3 -группу в апикальной позиции.

Отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости (основания пирамиды), проведенной через S, N₁, N₂, O₇, следующие: S (+0,07 \AA), N₂ (+0,05 \AA), N₁ (-0,08 \AA), O₇ (-0,05 \AA). Атом меди выходит из этой же плоскости в направлении к вершине (O₁) пирамиды на 0,3 \AA .

Пятичленный металлоцикл (A) = (Cu, S, C₈, N₃, N₂) почти плоский. Шестичленный же цикл (B) = (Cu, N₁, C₁, C₆, C₇, N₂), из-за стерических препятствий, возникающих в процессе комплексообразования, сильно деформирован. Эту деформацию цикла (B) можно представить как результат последовательных поворотов: 1) атомов (N₁, C₁ ÷ C₆) вокруг одинарной связи N₂ - C₇; 2) атомов (N₁, C₁ ÷ C₅) вокруг связи C₆ - C₇; вследствие этого плоскость бензольного кольца образует с плоскостью (S, N₁, N₂, C₇) угол $\cong 9,5^\circ$. Межатомные расстояния в лиганде L на достигнутом

этапе уточнения не отличаются в среднем от подобных расстояний, приводимых в литературе.

Нитратогруппу, координированную атомом меди, можно рассматривать как мостиковую, так как ее O_2 образует водородную связь (2,75 Å) с азотом N_1 соседнего комплекса, связанного с исходным операцией скользящего отражения, что приводит к образованию цепочек из комплексов, вытянутых вдоль оси с кристалла. В колодцах, параллельных оси a , образуемых двумя соседними цепями комплексов, расположены внешнесферные NO_3 -группы и молекулы воды $H_2O_{(8)}$ которые связаны между собой

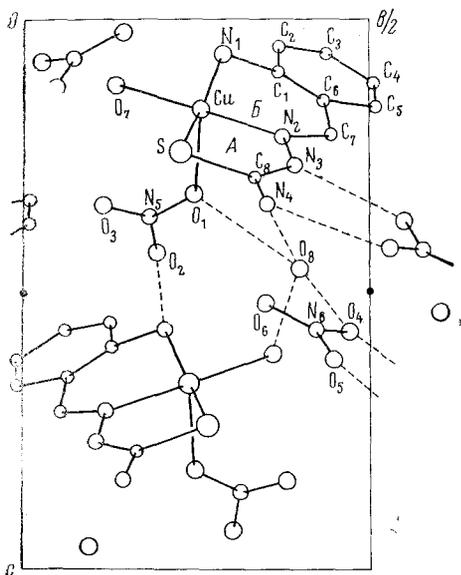


Рис. 1. Проекция структуры $[Cu(NO_3) \cdot L(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$ на плоскость (x, y)

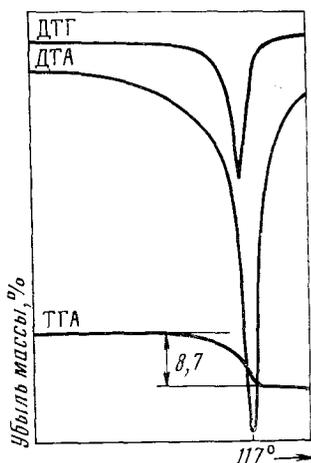


Рис. 2. Кривые нагревания $[Cu(NO_3)L(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$

водородными связями. Кроме того, эти NO_3 -группы и молекулы H_2O образуют систему водородных связей, цементирующих (прошивающих) структуру: с молекулой координационной воды ($O_7 - O_8 = 2,7$, $O_5 - O_7 = 2,7$ Å), с кислородом O_1 координированной NO_3 -группы ($O_1 - O_8 = 2,97$ Å) и с атомами азота тиосемикарбазона.

В обеих нитратогруппах средние $N - O = 1,27$ Å, $O - O = 2,2$ Å. Атомы кислорода O_3 и O_6 нитратогрупп NO_3 (I) и NO_3 (II) соответственно удалены от соседних молекул на расстояния, большие чем 3,1 Å.

Две молекулы воды в рассматриваемой структуре неравноценны. Однако, как показало термогравиметрическое исследование, поликристаллический порошок $[CuL(NO_3)H_2O]NO_3 \cdot H_2O$ теряет обе молекулы воды одновременно при $\approx 117^\circ C$ (рис. 2). Таким образом, по крайней мере для изученного здесь соединения, характер термической дегидратации не может однозначно указывать на структурные свойства молекул воды. Термограмма получена на дериватографе системы Ф. Паулик, Ж. Паулик, Л. Эрдей в атмосфере воздуха. В качестве эталона использовали $MgO + Al_2O_3$, навеска образца 100 мг, скорость нагрева 3 град/мин.

Институт химии и
Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
25 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, Н. В. Гербэлэу, М. В. Шопрон, ЖНХ, 15, 1875 (1970).
² M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc., 91, 6310 (1969). ³ Г. Ф. Володина, Т. А. Киоссе и др., ДАН, 200, 1349 (1971). ⁴ А. В. Аблов, Н. В. Гербэлэу, М. В. Шопрон, ЖНХ, 16, 723 (1971). ⁵ M. S. Hussain, N. Норе, Acta crystallogr., B25, 1866 (1969).