

УДК 539.26 : 541.49 : 546.733

ХИМИЯ

Т. Н. ТАРХОВА, К. Н. АГАТОВА, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
Н. И. БЕЛИЧУК

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОБАЛЬТОВОГО КОМПЛЕКСА ТИОСЕМИКАРБАЗОНА α -ПИРИДИНАЛЬДЕГИДА

Изучение α -(N)-гетероциклических тиосемикарбазонов и их комплексов представляет интерес с точки зрения получения информации об электронном и стереохимическом различии между ними для объяснения механизма противораковой активности и поисков наименее токсичных соединений (¹⁻⁴).

К настоящему времени изучены кристаллические структуры свободного бис-тиосемикарбазона 2-кето-3-этоксимасляного альдегида и его медного комплекса (^{5, 6}), пикелевого комплекса тиосемикарбазона изохинолин-1-карбоксальдегида (⁷), бариевой соли хелата хрома с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты (⁸).

Представляло интерес изучить хелат тиосемикарбазона одного из простейших α -(N)-гетероциклических альдегидов, а именно 2-пиридинового. С этой целью было проведено рентгеноструктурное исследование нитрата бис-(пиридинальдегидтиосемикарбазонато)-кобальта $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{S}_2)]\text{NO}_3$. Вишнево-коричневые хорошо ограниченные кристаллы этого соединения синтезированы по методике, описанной в (⁹).

Параметры триклинной элементарной ячейки $a = 12,48$ (8), $b = 8,76$ (5), $c = 9,29$ (6) Å, $\alpha = 92^\circ$, $\beta = 103,2^\circ$, $\gamma = 102,2^\circ$ установлены из рентгенограмм качания и вейсенберговских разверток. Пикнометрическая плотность, измеренная в толуоле, $\sigma_n = 1,65$ г·см⁻³, хорошо согласуется с рентгеновской $\sigma_p = 1,66$ г·см⁻³ при двух формульных единицах на ячейку. Отсутствующий пьезоэффект наряду со статистическими испытаниями по методу интегральных кривых и моментов указывал на федоровскую группу $P\bar{1}$ как наиболее вероятную.

Трехмерный набор интенсивностей получен от ограниченного кристалла с размерами $0,5 \times 0,5 \times 0,2$ мм³. Общее число 1570 ненулевых отражений $hk0 - hk5$ и $h0l - h1l$ (излучение $\text{Mo } K_\alpha$, максимальное $\sin \theta / \lambda = 0,68$) получено по эквинаклонной схеме в гониометре Вейсенберга с использованием кратных экспозиций. Оценка интенсивностей визуальная по маркам почернения со шкалой $2^{1/4}$. Машинное приведение к общей шкале проводилось с одновременной коррекцией на кинематический и поляризационный факторы и, начиная со второй слоевой, поправкой на форму пятна по Филлипсу. Поправка на поглощение не вводилась.

Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ анализировалась по методу кратных пиков (¹⁰). Пять максимальных по «всему» пиков были выбраны в качестве опорных векторов для проведения минимизации. Полученные функции $M_2(xyz)$ использовались для построения функций выделения более высокого ранга.

Сопоставление 12 различных функций выделения позволило зафиксировать 25 пиков, 11 из которых с лучшим статистическим подтверждением послужили основой дальнейшей расшифровки структуры. Поскольку дифференциация атомов и надежное выделение центра симметрии на этом этапе были невозможны, структура решалась первоначально в ацентричном варианте. Цикл последовательных приближений трехмерной электронной плотности с чередующимся уточнением методом наименьших квадратов,

Таблица 1

Позиционные и тепловые параметры базисных атомов структуры нитрата бис-(пиридинальдегидтиосемикарбазонато) кобальта (III)

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Co	$0,2354 \pm 0,0003$	$0,3015 \pm 0,0005$	$0,0490 \pm 0,0005$	2,03
S ₁	$0,1861 \pm 0,0005$	$0,0567 \pm 0,0009$	$0,936 \pm 0,001$	2,79
S ₂	$0,2328 \pm 0,0006$	$0,4021 \pm 0,0009$	$0,8333 \pm 0,0009$	2,15
N ₁	$0,083 \pm 0,002$	$0,316 \pm 0,003$	$0,022 \pm 0,003$	1,56
N ₂	$0,307 \pm 0,002$	$0,505 \pm 0,003$	$0,151 \pm 0,003$	2,27
N ₃	$0,387 \pm 0,002$	$0,277 \pm 0,003$	$0,082 \pm 0,003$	1,40
N ₄	$0,213 \pm 0,002$	$0,239 \pm 0,003$	$0,232 \pm 0,003$	2,13
N ₅	$0,420 \pm 0,002$	$0,148 \pm 0,003$	$0,038 \pm 0,003$	2,05
N ₆	$0,346 \pm 0,002$	$0,897 \pm 0,003$	$0,897 \pm 0,003$	3,93
N ₇	$0,022 \pm 0,002$	$0,353 \pm 0,003$	$0,895 \pm 0,003$	3,50
N ₈	$0,040 \pm 0,002$	$0,430 \pm 0,003$	$0,652 \pm 0,003$	2,99
N ₉	$0,252 \pm 0,002$	$0,677 \pm 0,003$	$0,561 \pm 0,003$	3,58
C ₁	$0,283 \pm 0,002$	$0,173 \pm 0,004$	$0,348 \pm 0,004$	2,16
C ₂	$0,246 \pm 0,002$	$0,116 \pm 0,003$	$0,467 \pm 0,004$	2,69
C ₃	$0,146 \pm 0,002$	$0,125 \pm 0,003$	$0,487 \pm 0,004$	3,22
C ₄	$0,061 \pm 0,002$	$0,184 \pm 0,004$	$0,377 \pm 0,004$	2,23
C ₅	$0,100 \pm 0,002$	$0,245 \pm 0,003$	$0,253 \pm 0,004$	2,17
C ₆	$0,425 \pm 0,002$	$0,536 \pm 0,004$	$0,194 \pm 0,004$	3,16
C ₇	$0,486 \pm 0,002$	$0,676 \pm 0,004$	$0,262 \pm 0,004$	3,07
C ₈	$0,437 \pm 0,002$	$0,802 \pm 0,003$	$0,292 \pm 0,004$	3,36
C ₉	$0,318 \pm 0,002$	$0,775 \pm 0,004$	$0,244 \pm 0,004$	2,76
C ₁₀	$0,259 \pm 0,002$	$0,635 \pm 0,004$	$0,178 \pm 0,004$	2,96
C ₁₁	$0,028 \pm 0,002$	$0,282 \pm 0,004$	$0,123 \pm 0,004$	3,08
C ₁₂	$0,466 \pm 0,002$	$0,393 \pm 0,004$	$0,148 \pm 0,004$	3,70
C ₁₃	$0,328 \pm 0,002$	$0,035 \pm 0,003$	$0,958 \pm 0,004$	3,14
C ₁₄	$0,086 \pm 0,002$	$0,392 \pm 0,003$	$0,795 \pm 0,004$	0,80
O ₁	$0,189 \pm 0,002$	$0,758 \pm 0,003$	$0,610 \pm 0,003$	4,37
O ₂	$0,357 \pm 0,002$	$0,720 \pm 0,004$	$0,593 \pm 0,004$	4,95
O ₃	$0,208 \pm 0,002$	$0,552 \pm 0,004$	$0,474 \pm 0,004$	4,07

а также кристаллохимическая информация позволили установить положение центра симметрии в первоначальной ацентричной ячейке. Дальнейший обсчет и уточнение структуры проводились в центросимметричном варианте. Окончательное значение коэффициента недоверности $R_{int} = 17\%$.

В табл. 1 приведены позиционные и изотропные тепловые параметры для всех 29 независимых атомов структуры вместе со стандартными отклонениями. Атомы водорода не фиксировались.

Важнейшие межатомные расстояния и валентные углы, рассчитанные по координатам атомов, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Важнейшие межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в катионе $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{S})_2]^+$

Co — S ₁	$2,26 \pm 0,02$	$\angle$	S ₁ — Co — N ₁	$= 92 \pm 1$
Co — S ₂	$2,22 \pm 0,02$	$\angle$	S ₁ — Co — N ₂	$= 169,6 \pm 0,1$
Co — N ₁	$1,91 \pm 0,03$	$\angle$	S ₁ — Co — N ₃	$= 86 \pm 1$
Co — N ₂	$1,91 \pm 0,03$	$\angle$	S ₂ — Co — N ₄	$= 167,3 \pm 0,1$
Co — N ₃	$1,89 \pm 0,03$	$\angle$	N ₁ — Co — N ₂	$= 97 \pm 1$
Co — N ₄	$1,87 \pm 0,03$	$\angle$	N ₁ — Co — N ₃	$= 176,2 \pm 0,1$
S ₁ — C ₁₃	$1,78 \pm 0,03$	$\angle$	N ₁ — Co — N ₄	$= 80,7 \pm 0,9$
S ₂ — C ₁₁	$1,77 \pm 0,03$	$\angle$	N ₂ — Co — N ₃	$= 84 \pm 1$

На рис. 1 приведен катион $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{S})_2]^+$, образованный двумя трехдентатными лигандами тиосемикарбазона 2-пиридинальдегида. Искаженное октаэдрическое окружение центрального атома кобальта образуют находящиеся в цис-положении атомы серы и азота гидразинового остатка и пиридина. Трехдентатным лигандом является также тиосемикарбазон изо-

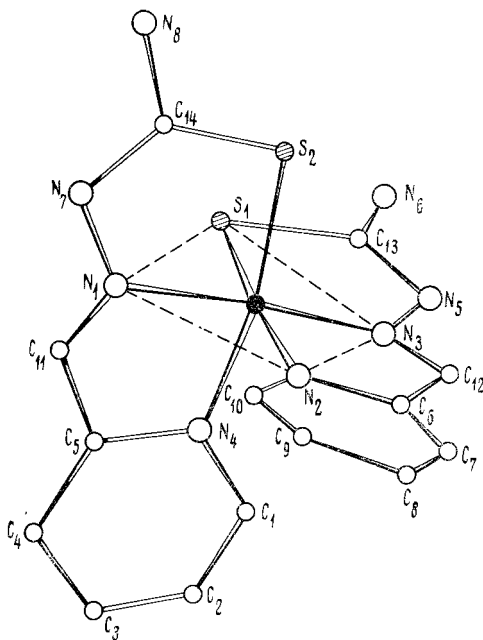


Рис. 1. Структура катиона $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{S})_2]^+$

(⁵). Тенденция к увеличению расстояния C—S наблюдалась также в никелевом комплексе (⁷), где оно равно 1,719 и 1,735 Å.

Рентгеноструктурное исследование координационного соединения нитрита бис-(пиридинальдегидтиосемикарбазоната)-Co(III) подтвердило октаэдрическую координацию кобальта, трехденатность и плоское строение лигандов, образующих четыре пятичленных хелатных цикла.

Весь обсчет структуры проводился по программам комплекса «Рентген».

Горьковский исследовательский физико-технический институт
Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
18 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. A. French, I. Blanz, J. Med. Chem., 9, 585 (1966). ² H. G. Petering, H. H. Buskirk, G. E. Underwood, Cancer Res., 24, 367 (1964). ³ H. G. Petering, H. H. Buskirk et al., Pharmacologist, 5, 271 (1963). ⁴ F. A. French, B. L. Freedlander, Cancer Res., 18, 1290 (1958). ⁵ E. G. Gabe, M. R. Taylor et al., Acta crystallogr., B25, 1620 (1969). ⁶ M. R. Taylor, E. J. Gabe et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 1845 (1966). ⁷ M. Mathew, G. Palenik, J. Am. Chem. Soc., 91, 6310 (1969). ⁸ Г. Ф. Володина, Г. А. Кноссе и др., ДАН, 200, 1346 (1971). ⁹ А. В. Аблов, Н. И. Беличук, ЖНХ, 14, 179 (1969). ¹⁰ В. П. Головачев, Ю. Н. Дроздов и др., Кристаллография, 16, 725 (1971).

хинолин-1-карбоксальдегида в никелевом комплексе (⁷). Пятичленные хелатные циклы CoNCCN и CoNNCS , как и весь лиганд в целом, являются плоскими. Максимальное отклонение от плоскости, приведенной методом наименьших квадратов через соответствующие атомы лиганда, 0,03 Å при среднем отклонении 0,017 Å. Плоскость пиридинового кольца наклонена к плоскости $\text{S}_1\text{N}_2\text{N}_3$ лиганда примерно на 5°.

Расстояния Co—S 2,26 и 2,22 Å хорошо согласуются с суммой ковалентных радиусов 2,26 Å, расстояния Co—N лежат в пределах 1,87–1,91 Å, что несколько меньше соответствующих расстояний в октаэдрических комплексах кобальта. Расстояние C—S 1,77 и 1,78 Å несколько больше наблюдаемых в свободных тиосемикарбазонах: 1,678 Å в 4-пиридиновом, 1,695 Å в 2-тиофеновом (⁷) и 1,687 Å в 2-кеток-3-этоксимасляном альдегидах