

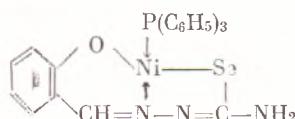
УДК 539.26 : 541.49 : 546.733

ХИМИЯ

Т. Н. ТАРХОВА, Л. Е. НИКОЛАЕВА, М. А. СИМОНОВ,  
академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Н. В. ГЭРБЭЛЭУ, А. М. РОМАНОВ

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННОГО  
СОЕДИНЕНИЯНИКЕЛЯ С СЕЛЕНОСЕМИКАРБАЗОНОМ  
САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ**

В последнее время был изучен структурно ряд координационных соединений с трехдентатными тиосемикарбазонами (<sup>1-6</sup>). Соединение никеля с селеносемикарбазоном салицилого альдегида и с трифенилфосфином



является первым, в котором атом серы заменен на селен. Представляло интерес выяснить стереохимические следствия такой замены.

Соединение NiSeSa·PPh<sub>3</sub> получали по описанной в (<sup>7</sup>) методике, приливая метанольный раствор 2,4 г NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (10 ммол.) к горячему метанольному раствору, содержащему 2,4 г (10 ммол.) селеносемикарбазона салицилого альдегида и 2,6 г (10 ммол.) трифенилфосфина. Из краснокоричневого раствора выпали игольчатые кристаллы, которые были перенесены на фильтр и промыты эфиром. Выход 2,7 г. Вещество растворяется в метаноле, этианоле, не растворяется в воде и эфире.

Найдено %:	Ni 10,27; Se 13,63
NiC <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> OPSe.	Вычислено %: Ni 10,41; Se 13,99

Медленным охлаждением метанольного раствора комплекса были выращены для рентгеноструктурного анализа вишнево-коричневые, хорошо ограниченные кристаллы призматического габитуса.

Линейные и угловые параметры триклинической ячейки, установленные по рентгенограммам качания и вейсенберговских разверток, уточнены на автоматическом дифрактометре:  $a=9,453 \pm 0,007$ ,  $b=14,070 \pm 0,010$ ,  $c=10,406 \pm 0,005$  Å;  $\alpha=107^{\circ}54' \pm 03'$ ;  $\beta=65^{\circ}21' \pm 03'$ ;  $\gamma=100^{\circ}54' \pm 03'$ . Наиболее вероятная пространственная группа  $P\bar{I}$  определена по результатам статистических тестов интенсивностей и морфологии кристаллов.  $\sigma_{\text{пик}}$  (в бензole) = 1,57 г/см<sup>3</sup> согласуется с вычисленной  $\sigma=1,61$  г/см<sup>3</sup> при двух молекулах состава (NiC<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>SeO) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Трехмерный набор интенсивностей составили 1603 ненулевых отражения, зарегистрированных на автоматическом дифрактометре  $P\bar{I}$ . Трехмерная функция Патерсона анализировалась, исходя из наличия двух пар «тяжелых» атомов Se ( $Z=34$ ) и Ni ( $Z=28$ ), связанных центром симметрии, который хорошо проявился в виде тройки пиков на синтезе, удовлетворяющих теореме Мамедова — Белова.

Предположение о трехдентатности селеносемикарбазона салицилого альдегида и плоской координации никеля в низкоспиновых диамагнитных соединениях темно-красного цвета (<sup>8</sup>) допускало транс-конфигурацию селена и кислорода и подтверждалось наличием других троек-линеек на  $P(uvw)$ , одна из которых проходила через начало координат. Функция минимализации  $M_1(xyz)$  позволила выделить, кроме селена и никеля,

еще 7 максимумов. Несколько циклов последовательных приближений электронной плотности в сочетании с кристаллохимической информацией о строении известных фрагментов структуры привели к идентификации всех пиков  $\rho(xyz)$  в качестве атомов. После уточнения методом наименьших квадратов в изотропном приближении коэффициент недостоверности  $R_{hkl}=8,6\%$  при  $B_{общ}=3,92 \text{ \AA}^2$ . (Координаты атомов вместе с индивидуальными тепловыми параметрами даны в табл. 1.)

Рис. 1 иллюстрирует строение молекулы комплекса, там же приведены важнейшие валентные углы и кратчайшие расстояния в молекуле между

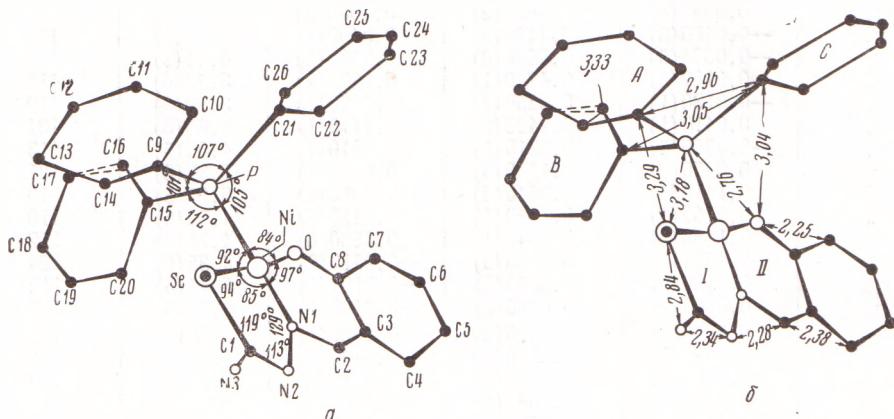


Рис. 1. Строение комплекса NiSeSaPPh<sub>3</sub>. *a* – валентные углы, *б* – кратчайшие расстояния между валентно несвязанными атомами в молекуле

валентно несвязанными атомами. Центральный атом комплекса Ni окружен атомами Se, N, O трехдентатного лиганда селеносемикарбазона салицилового альдегида и атомом P монодентатного лиганда трифенилfosфина. Координация Ni практически плоская, хотя наблюдается тенденция к сильно уплощенной тетраэдрической конфигурации, о чем свидетельствует попарное отклонение координирующих атомов от среднеквадратичной плоскости, проведенной через атомы Se(+0,02 Å), O(+0,02 Å), P(-0,025 Å), Ni(-0,025 Å).

### Уравнение координационной плоскости

$$7,5x + 5,2y + 5,0z = 3,7.$$

Атом никеля выходит из плоскости на  $0,05 \text{ \AA}$  в сторону пары селен — кислород.

В качестве трехдентатного лиганда селеносемикарбазон салицилового альдегида образует пятичленный *I* и шестичленный *II* металлоциклы. Плоскость *I* в пределах точности эксперимента совпадает с координационной плоскостью никеля, плоскость *II* составляет с ней угол 5°. Атомы C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> практически лежат в одной плоскости с 6-членным металлоциклом (максимальное отклонение от плоскости не превышает 0,05 Å).

Конформация трифенилfosфина пропеллерообразная, как и в некоординированном кристаллическом трифенилfosфине<sup>(9)</sup> и в комплексе  $\text{NiBr}_2 \cdot \{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$ <sup>(10)</sup>, однако взаимный разворот фенильных колец, определяющийся, видимо, стерическими обстоятельствами, значительно различается. Углы нормалей к фенильным кольцам A, B, C с нормалью к основанию fosфорной пирамиды  $\text{C}_9-\text{C}_{15}\text{C}_{21}$  составляют  $158,6^\circ$ ,  $121,0^\circ$ ,  $121,4^\circ$ , тогда как в кристаллическом некоординированном  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  они равны  $85,6^\circ$ ,  $115,2^\circ$ ,  $113,8^\circ$  соответственно.

Важнейшие межатомные расстояния и валентные углы приводятся в табл. 2.

Таблица 1

Координаты атомов и их индивидуальные изотропные температурные факторы

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$	$\rho^*$
Se	0,1642(8)	0,4242(3)	0,0487(3)	4,07(2)	1000
Ni	0,1885(5)	0,3013(3)	0,1330(3)	3,92(2)	751
P	0,3769(2)	0,2400(1)	-0,0720(3)	3,10(2)	452
O	0,2210(1)	0,1970(1)	0,1960(4)	4,57(5)	180
N <sub>1</sub>	0,0393(6)	0,3620(2)	0,3080(8)	4,04(6)	157
N <sub>2</sub>	--0,0470(3)	0,4430(2)	0,3400(1)	4,89(3)	128
N <sub>3</sub>	--0,0660(5)	0,5640(3)	0,2380(2)	4,24(3)	146
C <sub>1</sub>	--0,0110(9)	0,4790(1)	0,2370(2)	3,22(6)	119
C <sub>2</sub>	--0,0130(1)	0,3250(4)	0,4320(1)	3,90(5)	112
C <sub>3</sub>	0,0410(1)	0,2420(2)	0,4410(1)	3,85(6)	131
C <sub>4</sub>	--0,0260(5)	0,2210(1)	0,5810(1)	4,02(5)	113
C <sub>5</sub>	0,0350(5)	0,1430(3)	0,6090(8)	5,38(8)	101
C <sub>6</sub>	0,1410(1)	0,0840(3)	0,4950(5)	5,07(8)	110
C <sub>7</sub>	0,2160(3)	0,1050(5)	0,3420(2)	4,92(8)	110
C <sub>8</sub>	0,1480(1)	0,1840(4)	0,3260(6)	4,74(5)	112
C <sub>9</sub>	0,4540(1)	0,2960(3)	--0,2210(2)	4,35(6)	124
C <sub>10</sub>	0,5580(2)	0,3820(2)	--0,2190(1)	5,44(5)	112
C <sub>11</sub>	0,6150(5)	0,4280(2)	--0,3400(1)	4,65(6)	110
C <sub>12</sub>	0,5520(1)	0,3920(3)	--0,4500(1)	3,62(5)	100
C <sub>13</sub>	0,4400(1)	0,3170(2)	--0,4430(2)	4,82(7)	110
C <sub>14</sub>	0,380(3)	0,2650(5)	--0,3280(8)	3,38(6)	118
C <sub>15</sub>	0,320(1)	0,108(2)	--0,1630(3)	3,52(6)	118
C <sub>16</sub>	0,4450(5)	0,0550(5)	--0,2720(1)	4,01(6)	113
C <sub>17</sub>	0,3950(5)	--0,0460(6)	--0,3500(1)	4,90(6)	110
C <sub>18</sub>	0,2420(2)	--0,0780(2)	--0,3120(1)	3,72(5)	100
C <sub>19</sub>	0,1330(1)	--0,0180(2)	--0,2030(2)	4,80(5)	118
C <sub>20</sub>	0,1720(1)	0,0750(4)	--0,1220(7)	5,68(8)	110
C <sub>21</sub>	0,5480(7)	0,2330(7)	--0,0220(2)	3,27(5)	130
C <sub>22</sub>	0,5970(2)	0,3240(3)	0,0480(2)	4,80(6)	120
C <sub>23</sub>	0,7160(3)	0,3270(1)	0,1010(1)	3,50(6)	100
C <sub>24</sub>	0,7700(1)	0,2410(1)	0,0890(9)	4,80(5)	120
C <sub>25</sub>	0,7100(1)	0,1480(8)	0,0230(2)	3,56(5)	103
C <sub>26</sub>	0,5970(2)	0,1400(2)	--0,0280(6)	4,30(6)	118

\*  $\rho$  — электронная плотность в относительных единицах.

Таблица 2

Основные межатомные расстояния и валентные углы

Атомы	Межатомн. расст., Å	Атомы	Межатомн. расст., Å	Валентные углы (град.)
Ni — Se	2,241	C <sub>2</sub> — C <sub>3</sub>	1,397	Se — C <sub>1</sub> — N <sub>3</sub> (119)
Ni — P	2,170	C <sub>3</sub> — C <sub>4</sub>	1,410	N <sub>3</sub> — C <sub>1</sub> — N <sub>2</sub> (127)
Ni — O	1,899	C <sub>4</sub> — C <sub>5</sub>	1,471	O — Ni — N <sub>1</sub> (97)
Ni — N <sub>1</sub>	1,841	C <sub>5</sub> — C <sub>6</sub>	1,353	Ni — N <sub>1</sub> — C <sub>2</sub> (121)
N <sub>1</sub> — N <sub>2</sub>	1,380	C <sub>6</sub> — C <sub>7</sub>	1,442	N <sub>1</sub> — C <sub>2</sub> — C <sub>3</sub> (98)
N <sub>2</sub> — C <sub>1</sub>	1,242	C <sub>7</sub> — C <sub>8</sub>	1,471	C <sub>2</sub> — C <sub>3</sub> — C <sub>8</sub> (123)
N <sub>3</sub> — C <sub>1</sub>	1,380	P — C <sub>9</sub>	1,781	C <sub>3</sub> — C <sub>8</sub> — O (127)
Se — C <sub>1</sub>	1,990	P — C <sub>15</sub>	1,896	C <sub>8</sub> — O — Ni (123)
N <sub>1</sub> — C <sub>2</sub>	1,401	P — C <sub>21</sub>	1,913	
O — C <sub>8</sub>	1,282			

Расстояние Ni—Se=2,241 Å близко к 2,18 Å для Ni—S в бис-(тиосемикарбазидато)-никеля  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{N}_3\text{S})_2$  (11). Расстояния Ni—O=1,899 Å и Ni—N=1,805 Å близки к соответствующим расстояниям в плоских комплексах никеля с салицилальдексиматом (12) и фталоцианином (13) (1,86 и 1,83 Å соответственно). Расстояние Ni—P=2,170 Å несколько меньше, чем 2,32 и 2,34 Å в (10). Расстояния P—C изменяются в пределах 1,710—

1,910 Å, которые включают среднее значение Р—С=1,828 Å в кристаллическом трифенилfosфине (<sup>9</sup>) и 1,835 Å в его Со комплексе (<sup>14</sup>).

Расчет структуры проводился по программам комплексов «Кристалл» и «Рентген».

Горьковский исследовательский  
физико-технический институт  
Горьковского государственного университета  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
3 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. K. Taylor, E. G. Gabe et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 1845 (1966). <sup>2</sup> M. Matew, G. G. Palenik, J. Am. Chem. Soc., 91, 6310 (1969). <sup>3</sup> Г. Ф. Володина, Г. А. Киоссе и др., ДАН, 200, 1349 (1971). <sup>4</sup> А. В. Аблов, В. К. Ротару и др., ДАН, 208, 353 (1973). <sup>5</sup> К. Н. Акаторова, Т. Н. Тархова, Н. В. Белов, Кристаллография, 18, 263 (1973). <sup>6</sup> Т. Н. Тархова, К. Н. Акаторова и др., ДАН, 209, 124 (1973). <sup>7</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу и др., Исследование по химии хелатных соединений, Кишинев, 1971, стр. 3. <sup>8</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, А. М. Романов, ЖНХ, 13, 3024 (1968). <sup>9</sup> J. J. Daly, J. Chem. Soc., 1964, 3799. <sup>10</sup> J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, J. Chem. Soc., 1968, 1473. <sup>11</sup> L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, Acta crystallogr., 15, 11, 1139 (1962). <sup>12</sup> J. L. Merritt, J. Ch. Guarve, A. E. Lessor, Acta crystallogr., 9, 263 (1956). <sup>13</sup> J. Robertson, I. Woodward, J. Chem. Soc., 1937, 219. <sup>14</sup> P. G. Owston, J. M. Rowe, J. Chem. Soc., 1963, 3411.