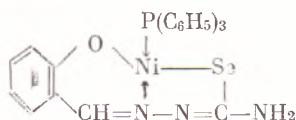


УДК 539.26 : 541.49 : 546.733

ХИМИЯ

Т. Н. ТАРХОВА, Л. Е. НИКОЛАЕВА, М. А. СИМОНОВ,
академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Н. В. ГЭРБЭЛЭУ, А. М. РОМАНОВМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННОГО
СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ С СЕЛЕНОСЕМИКАРБАЗОНОМ
САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

В последнее время был изучен структурно ряд координационных соединений с трехдентатными тиосемикарбазами (¹⁻⁶). Соединение никеля с селеносемикарбазоном салицилового альдегида и с трифенилфосфином



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

Соединение $\text{NiSeSa} \cdot \text{PPh}_3$ получали по описанной в (⁷) методике, приливая метанольный раствор 2,4 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 ммол.) к горячему метанольному раствору, содержащему 2,4 г (10 ммол.) селеносемикарбаза салицилового 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, этаноле, не растворяется в воде и эфире.

$\text{NiC}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{OSe}$	Найдено %:	Ni 10,27; Se 13,63
	Вычислено %:	Ni 10,41; Se 13,99

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

Линейные и угловые параметры триклинной 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 $P\bar{1}$ определена по результатам статистических тестов интенсивностей и морфологии кристаллов. $\sigma_{\text{никн}}$ (в бензоле) = 1,57 г/см³ согласуется с вычисленной $\sigma = 1,61$ г/см³ при двух молекулах состава $(\text{NiC}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{SeO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Трехмерный набор интенсивностей составили 1603 ненулевых отражения, зарегистрированных на автоматическом дифрактометре $P\bar{1}$. 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 селеносемикарбаза салицилового альдегида и плоской координации никеля в низкоспиновых диамагнитных соединениях темно-красного цвета (⁸) 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 ρ ($x y z$) в качестве атомов. После уточнения методом наименьших квадратов в изотропном приближении коэффициент недовосточности $R_{hkl} = 8,6\%$ при $B_{\text{общ}} = 3,92 \text{ \AA}^2$. (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

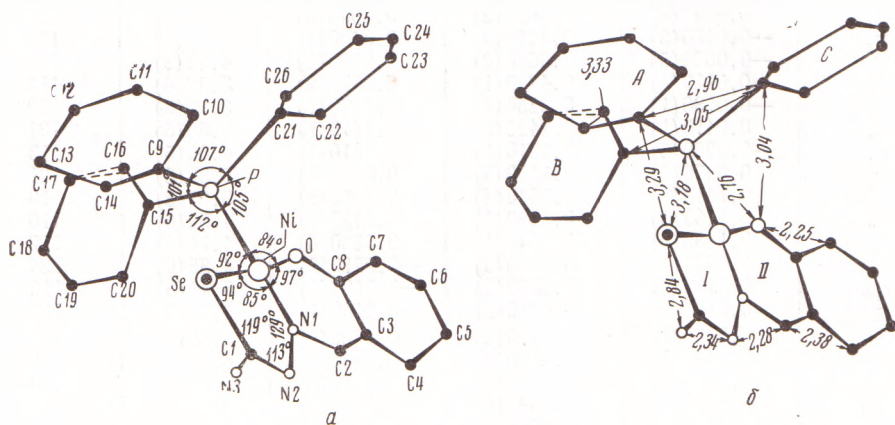


Рис. 1. Строение комплекса NiSeSaPPh_3 . *a* — валентные углы, *б* — кратчайшие расстояния между валентно несвязанными атомами в молекуле

валентно несвязанными атомами. Центральный атом комплекса Ni окружен атомами Se , N , O трехдентатного лиганда селеносемикарбазона салицилового альдегида и атомом P монодентатного лиганда трифенилфосфина. 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 $\text{Se}(+0,02 \text{ \AA})$, $\text{O}(+0,02 \text{ \AA})$, $\text{P}(-0,025 \text{ \AA})$, $\text{Ni}(-0,025 \text{ \AA})$.

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_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 практически лежат в одной плоскости с 6-членным металлоциклом (максимальное отклонение от плоскости не превышает $0,05 \text{ \AA}$).

Конформация трифенилфосфина пропеллерообразная, как и в некоординированном кристаллическом трифенилфосфине⁽⁹⁾ и в комплексе $\text{NiBr}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$ ⁽¹⁰⁾, однако взаимный разворот фенильных колец, определяющийся, видимо, стерическими обстоятельствами, значительно различается. Углы нормалей к фенильным кольцам *A*, *B*, *C* с нормалью к основанию фосфорной 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.

Координаты атомов и их индивидуальные изотропные температурные факторы

	x/a	y/b	z/c	B_j	ρ^*
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 ₁	0,0393 (6)	0,3620 (2)	0,3080 (8)	4,04 (6)	157
N ₂	-0,0470 (3)	0,4430 (2)	0,3400 (1)	4,89 (3)	128
N ₃	-0,0660 (5)	0,5640 (3)	0,2380 (2)	4,24 (3)	146
C ₁	-0,0110 (9)	0,4790 (1)	0,2370 (2)	3,22 (6)	119
C ₂	-0,0130 (1)	0,3250 (4)	0,4320 (1)	3,90 (5)	112
C ₃	0,0410 (1)	0,2420 (2)	0,4410 (1)	3,85 (6)	131
C ₄	-0,0260 (5)	0,2210 (1)	0,5810 (1)	4,02 (5)	113
C ₅	0,0350 (5)	0,1430 (3)	0,6090 (8)	5,38 (8)	101
C ₆	0,1410 (1)	0,0840 (3)	0,4950 (5)	5,07 (8)	110
C ₇	0,2160 (3)	0,1050 (5)	0,3420 (2)	4,92 (8)	110
C ₈	0,1480 (1)	0,1840 (4)	0,3260 (6)	4,74 (5)	112
C ₉	0,4540 (1)	0,2960 (3)	-0,2210 (2)	4,35 (6)	124
C ₁₀	0,5580 (2)	0,3820 (2)	-0,2190 (1)	5,44 (5)	112
C ₁₁	0,6150 (5)	0,4280 (2)	-0,3400 (1)	4,65 (6)	110
C ₁₂	0,5520 (1)	0,3920 (3)	-0,4500 (1)	3,62 (5)	100
C ₁₃	0,4430 (1)	0,3170 (2)	-0,4430 (2)	4,82 (7)	110
C ₁₄	0,38 0 (3)	0,2650 (5)	-0,3280 (8)	3,38 (6)	118
C ₁₅	0,32 0 (1)	0,108 (2)	-0,1630 (3)	3,52 (6)	118
C ₁₆	0,44 0 (5)	0,0550 (5)	-0,2720 (1)	4,01 (6)	113
C ₁₇	0,3950 (5)	-0,0460 (6)	-0,3500 (1)	4,90 (6)	110
C ₁₈	0,2420 (2)	-0,0780 (2)	-0,3120 (1)	3,72 (5)	100
C ₁₉	0,1330 (1)	-0,0180 (2)	-0,2030 (2)	4,80 (5)	118
C ₂₀	0,1720 (1)	0,0750 (4)	-0,1220 (7)	5,68 (8)	110
C ₂₁	0,5480 (7)	0,2330 (7)	-0,0220 (2)	3,27 (5)	130
C ₂₂	0,5970 (2)	0,3240 (3)	0,0480 (2)	4,80 (6)	120
C ₂₃	0,7160 (3)	0,3270 (1)	0,1010 (1)	3,50 (6)	100
C ₂₄	0,7700 (1)	0,2410 (1)	0,0890 (9)	4,80 (5)	120
C ₂₅	0,7100 (1)	0,1480 (8)	0,0230 (2)	3,56 (5)	103
C ₂₆	0,5970 (2)	0,1400 (2)	-0,0280 (6)	4,30 (6)	118

* ρ — 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 ₂ — C ₃	1,397	Se — C ₁ — N ₃ (119)
Ni — P	2,170	C ₃ — C ₄	1,410	N ₃ — C ₁ — N ₂ (127)
Ni — O	1,899	C ₄ — C ₅	1,471	O — Ni — N ₁ (97)
Ni — N ₁	1,841	C ₅ — C ₆	1,353	Ni — N ₁ — C ₂ (121)
N ₁ — N ₂	1,380	C ₆ — C ₇	1,442	N ₁ — C ₂ — C ₃ (98)
N ₂ — C ₁	1,242	C ₇ — C ₈	1,471	C ₂ — C ₃ — C ₈ (123)
N ₃ — C ₁	1,380	P — C ₉	1,781	C ₃ — C ₈ — O (127)
Se — C ₁	1,990	P — C ₁₅	1,896	C ₈ — O — Ni (123)
N ₁ — C ₂	1,401	P — C ₂₁	1,913	
O — C ₈	1,282			

Расстояние Ni—Se=2,241 Å близко к 2,18 Å для Ni—S в бис-(тиосемикарбазидато)-никеля Ni(CH₃N₃S)₂ ⁽¹¹⁾. Расстояния Ni—O=1,899 Å и Ni—N=1,805 Å близки к соответствующим расстояниям в плоских комплексах никеля с салицилальдексимато ⁽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 $P-C=1,828$ Å в кристаллическом трифенилфосфине (⁹) и 1,835 Å в его Со комплексе (¹⁴).

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

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