

Г. Ф. ВОЛОДИНА, Л. И. ПЕТУХОВ,  
академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Н. В. ГЭРБЭЛЭУ

## СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II) С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

В <sup>(1)</sup> были исследованы методом ядерного гамма-резонанса координационные соединения железа(II) с тиосемикарбазидом состава  $FeX_2 \cdot 2(CH_5N_3S) \cdot nH_2O$ . Значения эффективных магнитных моментов и величины изомерных сдвигов г.р. спектров говорили в пользу того, что в этих соединениях кислотные остатки координированы атомом металла и вместе с двумя двухдентатными молекулами тиосемикарбазида создают октаэдрическое окружение железа(II). Однако это заключение не являлось уже достаточно убедительным после того, как рентгеноструктурное исследование <sup>(2, 3)</sup> выявило, что высокоспиновой продукт присоединения двух молекул тиосемикарбазида ацетона к хлориду никеля имеет вместо предполагаемой октаэдрической координации необычную пятерную — в виде искаженной тригональной бипирамиды, образованной двумя двухдентатными молекулами тиосемикарбазида ацетона и одним из двух кислотных остатков. Появилась поэтому необходимость определить прямым путем строение продуктов присоединения тиосемикарбазида к солям железа(II), описанных в <sup>(1)</sup>. В свете работы <sup>(3)</sup> наибольший интерес представляла структура кристаллов  $FeX_2 \cdot 2(CH_5N_3S) \cdot nH_2O$ , где  $X=Cl^-, NO_3^-$ , но качество кристаллов не позволило провести их полное рентгеноструктурное исследование. Изучены два других соединения с  $X=NCS^-$  и  $1/2SO_4^{2-}$ .

Кристаллы  $FeX_2 \cdot 2(CH_5N_3S) \cdot nH_2O$  окрашены в светло-зеленый ( $X=1/2SO_4^{2-}$ ) и в бледно-голубой ( $X=NCS^-, Cl^-, NO_3^-$ ) цвета. На воздухе они неустойчивы, постепенно окисляются и приобретают темно-бурую окраску.

Из табл. 1 видно, что параметры элементарных ячеек соединений железа и никеля, содержащих одинаковые анионы, отличаются незначительно. Изоструктурность  $Fe(NCS)_2 \cdot 2(CH_5N_3S)$  октаэдрическому комплексу  $Ni(NCS)_2 \cdot 2(CH_5N_3S)$ , кратко описанному в <sup>(6)</sup>, была показана в <sup>(7)</sup>. Сходство размеров ячеек, пространственных групп, плотностей кристаллов  $FeSO_4 \cdot 2(CH_5N_3S)$  и  $NiSO_4 \cdot 2(CH_5N_3S)$ , в структуре которого выявлена квадратно-плоскостная координация атомов Ni <sup>(5)</sup>, казалось необычным.

С целью определения координации атома железа в  $FeSO_4 \cdot 2(CH_5N_3S)$  и влияния природы центрального атома металла и кислотных групп на стереохимию комплексов мы предприняли полное рентгеноструктурное исследование  $Fe(NCS)_2 \cdot 2(CH_5N_3S)$  и  $FeSO_4 \cdot 2(CH_5N_3S)$ .

Экспериментальный материал получен фотографическим методом: а) на неотфильтрованном Mo-излучении в рентгеногониометре КФОР ( $0kl-4kl$ ) для  $Fe(NCS)_2 \cdot 2(CH_5N_3S)$ ; б) на неотфильтрованном Cu-излучении в эквивалентном гониометре Вейсенберга ( $hk0-hk2$  для  $Fe(NCS)_2 \cdot 2(CH_5N_3S)$  и  $hk0-hk4, h0l$  для  $FeSO_4 \cdot 2(CH_5N_3S)$ ). Интенсивности оценены визуально по маркам почернения с шагом  $2^{1/4}$ . При переходе к структурным факторам интенсивности исправлялись на факторы поляризационный и Лоренца. Поглощение не учитывалось. Обе структуры решены методом тяжелого атома.

Атомы железа в структуре  $Fe(NCS)_2 \cdot 2(CH_5N_3S)$  занимают, согласно пространственной группе, частное положение в центрах симметрии. Строение комплекса выявлено из обычных и взвешенных проекций вдоль [100]

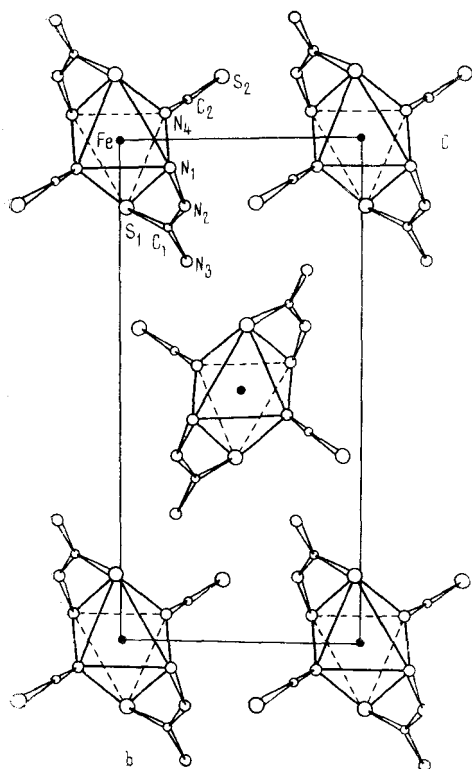


Рис. 1. Проекция структуры  $\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  на плоскость  $(Y, Z)$

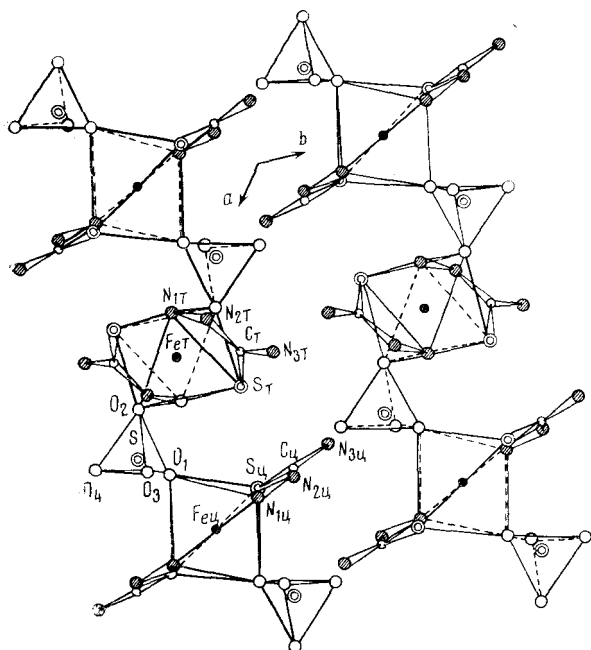


Рис. 2. Проекция структуры  $\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  на плоскость  $(X, Y)$

и  $[001]$  функции межатомных векторов и электронной плотности. Модель структуры  $\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  найдена из анализа трехмерного распределения функций Патерсона и последующих трехмерных распределений электронной плотности. Обе структуры уточнены м.н.к. в изотропном приближении по трехмерным наборам экспериментальных интенсивностей:  $775 F_{0h1-4ki}$ ,  $R=0,127$  для  $\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$ ,  $1250 F_{hk0-hk4}^2$ ,  $R=0,18$  для  $\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$ . Результаты уточнений приведены в табл. 2, 3.

Структура  $\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  (рис. 1) молекулярная, совершенно подобна  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  <sup>(4)</sup>. Железо присоединяет две молекулы тиосемикарбазида через атомы серы и азота гидразинового остатка и два  $\text{NCS}^-$ -иона посредством атома азота. Дискретные октаэдрические комплексы с транс-расположением одинаковых координированных атомов удерживаются вместе системой ван-дер-ваальсовых и водородных связей. Кратчайшие межмолекулярные расстояния следующие:  $\text{N}_1^a-\text{S}_1=3,45$ ,  $\text{N}_1-\text{S}_2'=3,57$ ,  $\text{N}_1-\text{N}_4^a=3,35$ ,  $\text{N}_2-\text{S}_2'=3,21$ ,  $\text{N}_3-\text{S}_2^b=3,43$ ,  $\text{N}_3-\text{S}_1''=3,35$ ,  $\text{N}_3-\text{N}_4^b=3,41$  Å. Здесь и далее штрих, два штриха, индексы  $a$ ,  $c$ ,  $b$  означают атомы, связанные с базисным центром симметрии  $\bar{1}$ , осью 2, трансляцией по  $X$ ,  $Z$  и плоскостью скользящего отражения соответственно. Группа  $\text{NCS}$  практически прямолинейна,  $\angle \text{NCS}=175^\circ 55'$ , расстояния  $\text{N}-\text{C}=1,22$ ,  $\text{C}-\text{S}=1,63$  Å.

На рис. 2 изображена проекция структуры  $\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  на плоскость  $(X, Y)$ . В ней сохраняется «самое замечательное свойство» структуры аналогичного соединения никеля ( $\beta$ -форма <sup>(5)</sup>) — наличие цис- и транс-изомеров в одном кристалле. Это вытекает из размещения атомов железа в двух частных положениях: на двой-

## Основные кристаллографические данные исследованных соединений

	$\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$	$\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$	$\text{FeCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$a, \text{Å}$	$5,25 \pm 0,02$ (5,30)	$25,93 \pm 0,04$ (25,41)	$10,5 \pm 0,6$
$b, \text{Å}$	$16,26 \pm 0,04$ (16,12)	$15,41 \pm 0,04$ (13,29)	$12,3 \pm 0,9$
$c, \text{Å}$	$7,85 \pm 0,03$ (7,76)	$6,61 \pm 0,05$ (6,74)	$9,4 \pm 0,3$
$\gamma^0$	$91 \pm 0,5$ (92,01)	$125 \pm 0,5$ (106,9)	Ромбический
$d_a, \text{г/см}^3$	1,80 (1,77)	2,10 (2,06)	1,91
$d_b, \text{г/см}^3$	1,76	2,06	1,70
$M$	353,8	333,8	308,7
$Z$	2	8	4
Пр. гр.	$P2/b$ ( $P2/b$ )	$B2/b$ ( $B2/b$ )	

Примечание. В скобках помещены данные, относящиеся к кристаллам  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  <sup>(1)</sup> и  $\text{NiSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  <sup>(2)</sup>. Плотность измерена пикнометрически в бензоле. Параметры  $\text{FeCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  определены из рентгенограмм значения РКОНа.

Таблица 2

Координаты базисных атомов структуры  $\text{Fe}(\text{NCS})_2 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$ 

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$	АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Fe	0	0	0	2,35	N <sub>2</sub>	0,149	0,134	0,269	3,38
S <sub>1</sub>	-0,224	0,134	0,029	2,71	N <sub>3</sub>	-0,118	0,244	0,264	4,11
S <sub>2</sub>	-0,564	-0,127	0,425	3,85	N <sub>4</sub>	-0,238	-0,050	0,186	4,29
N <sub>1</sub>	0,225	0,657	0,204	3,42	C <sub>1</sub>	-0,061	0,174	0,194	2,68
					C <sub>2</sub>	-0,376	-0,081	0,291	3,13

Таблица 3

Координаты базисных атомов структуры  $\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$ 

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$	АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Fe <sub>T</sub>	0,250	0	0,250	1,32	N <sub>1T</sub>	0,190	-0,051	0,511	1,12
Fe <sub>C</sub>	0,500	0,250	0,219	0,86	N <sub>2T</sub>	0,203	0,029	0,656	1,89
S <sub>1T</sub>	0,306	0,169	0,422	1,45	N <sub>3T</sub>	0,266	0,206	0,751	1,48
S <sub>1C</sub>	0,451	0,303	-0,013	0,92	N <sub>1C</sub>	0,463	0,306	0,434	1,24
S	0,378	0,007	0,390	0,443	N <sub>2C</sub>	0,448	0,376	0,356	1,52
O <sub>1</sub>	0,412	0,096	0,235	0,85	N <sub>3C</sub>	0,418	0,430	0,078	1,25
O <sub>2</sub>	0,310	-0,039	0,372	1,58	C <sub>T</sub>	0,259	0,138	0,621	0,99
O <sub>3</sub>	0,401	0,046	0,589	2,26	C <sub>C</sub>	0,439	0,370	0,162	0,60
O <sub>4</sub>	0,387	-0,076	0,336	1,46					

ной оси и в центре симметрии соответственно. Существенное структурное отличие железного и никелевого комплексов состоит в том, что в  $\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  ион  $\text{SO}_4^-$  координирован атомом металла, и, являясь бидентатным мостиковым лигандом, дополняет координационное число Fe(II) до шести; в структуре  $\text{NiSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  отдельные некоординированные  $\text{SO}_4^-$ -тетраэдры посредством водородных связей типа N—H...O соединяют плоские Ni-комплексы в единое целое.

Молекулы тиосемикарбазида в  $\text{FeSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  так же, как и в никелевом комплексе ведут себя как бидентатные лиганды. В транс-комплексе координированные атомы серы и азота лежат строго в одной плоскости, в цис-комплексе, так же как и в  $\text{NiSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})$  эта плоскость испытывает тетраэдрическую деформацию, так что шестивершинник железа в этом случае — весьма искаженный октаэдр, угол между плоскостями S—Fe—N и S''—Fe—N'' равняется  $5^\circ 42'$ . Чередующиеся цис- и транс-октаэдры железа соединены мостиковыми  $\text{SO}_4^-$ -группами в бесконечные цепи, парал-

	FeSO <sub>4</sub> ·2(CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S)		Fe(NCS) <sub>2</sub> ·2(CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S)		FeSO <sub>4</sub> ·2(CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S)		Fe(NCS) <sub>2</sub> ·2(CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S)
	цис	транс			цис	транс	
Fe—S	2,42	2,42	2,51	S—Fe—S''	100°53'	—	—
Fe—N <sub>1</sub>	2,15	2,15	2,18	N <sub>1</sub> —Fe—O	88°41'	94°56'	—
Fe—O	2,15	2,12	—	N <sub>1</sub> —Fe—O''	87°49'	—	—
Fe—N <sub>4</sub>	—	—	2,06	N <sub>1</sub> —Fe—N <sub>1</sub> ''	97°38'	—	—
N <sub>1</sub> —N <sub>2</sub>	1,40	1,44	1,41	O—Fe—O''	174°43'	—	—
S—C	1,71	1,67	1,68	S—Fe—N <sub>4</sub>	—	—	89°25'
C—N <sub>2</sub>	1,32	1,48	1,42	N <sub>1</sub> —Fe—N <sub>4</sub>	—	—	92°6'
C—N <sub>3</sub>	1,41	1,27	1,34	N <sub>1</sub> —N <sub>2</sub> —C	115°53'	118°38'	118°52'
S—Fe—N <sub>1</sub>	80°51'	82°41'	81°8'	N <sub>2</sub> —C—N <sub>3</sub>	127°12'	113°32'	114°13'
S—Fe—N <sub>1</sub> ''	175°56'	—	—	S—C—N <sub>3</sub>	117°42'	121°33'	122°46'
S—Fe—O	88°22'	92°55'	—	S—C—N <sub>3</sub>	115°5'	126°24'	122°55'
S—Fe—O''	94°59'	—	—				

тельные ряды которых образуют слои вдоль плоскостей {110}. Цепи каждого слоя скреплены между собою и с цепями соседних слоев межмолекулярными силами и, вероятно, водородными связями. К последним, анализируя кратчайшие межмолекулярные контакты и межсвязевые углы, можно отнести N<sub>2тo</sub>—H...O'<sub>3</sub> (2,79 Å), N<sub>3т</sub>—H...O'<sub>3</sub>'' (3,07 Å), N<sub>2ц</sub>—H...O'<sub>4</sub>'' (2,95 Å), N<sub>3ц</sub>—H...O'<sub>4</sub>'' (2,86 Å), N<sub>3ц</sub>—H...O'<sub>4</sub>'' (2,97 Å). Группа SO<sub>4</sub> представляет собою тетраэдр, у которого расстояния между атомом серы и атомами кислорода, координированными у железа, несколько больше двух других S—O расстояний: S—O<sub>1</sub>—1,52, S—O<sub>2</sub>—1,49, S—O<sub>3</sub>—1,42, S—O<sub>4</sub>—1,45 Å, ∠O<sub>1</sub>—S—O<sub>2</sub>—106°56', ∠O<sub>1</sub>—S—O<sub>3</sub>—110°07', ∠O<sub>1</sub>—S—O<sub>4</sub>—108°46', ∠O<sub>2</sub>—S—O<sub>3</sub>—111°55', ∠O<sub>2</sub>—S—O<sub>4</sub>—107°44', ∠O<sub>3</sub>—S—O<sub>4</sub>—110°11'.

Оба соединения и Fe(NCS)<sub>2</sub>·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S) и FeSO<sub>4</sub>·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S) — безводны. Ранее (1) каждому из них приписывалось по 1/2 молекулы воды.

В табл. 4 приведены межатомные расстояния и межсвязевые углы в Fe-октаэдрах и молекулах тиосемикарбазида обоих комплексов. Молекула тиосемикарбазида имеет практически такое же строение, как и в ранее описанных комплексах (4, 5, 8-13). Координационные многогранники Fe(NCS)<sub>2</sub>·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S) и транс-комплексов FeSO<sub>4</sub>·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S) имеют весьма сходное строение. Следует отметить, однако, увеличение длины связи металл—лиганд в Fe(NCS)<sub>2</sub>·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S) сравнительно с хелатами других металлов с тиосемикарбазидом. Наибольшее расстояние Ni—S, равное 2,40—2,41 Å, найдено в октаэдрических комплексах Ni(NCS)<sub>2</sub>·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S) и Ni·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11). В Fe(NCS)<sub>2</sub>·2(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S) расстояние Fe—S равно 2,51 Å.

Проведенное исследование подтвердило предположения, высказанные в (1). По-видимому, в отличие от шкелевых комплексов соединения железа с тиосемикарбазидом имеют октаэдрическое строение независимо от природы кислотного остатка.

Институт химии  
Академии наук МССР  
Кишинев

Поступило  
1 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу и др., ЖНХ, т. 16, 184 (1971). <sup>2</sup> M. Mathew, G. I. Palenik, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 4923 (1969). <sup>3</sup> M. Mathew, G. I. Palenik, G. R. Clark, Inorg. Chem., v. 12, 446 (1973). <sup>4</sup> M. Dunaj-Jurco, I. Garaj, A. Sirota, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 39, 236 (1974). <sup>5</sup> R. Gronbaek Hazell, Acta chem. scand., v. 22, 2171 (1968). <sup>6</sup> I. Garaj, M. Dunaj-Jurco, Chem. Commun., 1968, 518. <sup>7</sup> Г. Ф. Володина, Л. И. Перухов и др., Применение новейших физических методов в исследовании координационных соединений. Тез. докл., Кишинев, 1971. <sup>8</sup> L. Cavalca, M. Nardelli, G. Branchi, Acta crystallogr., v. 13, 688 (1960). <sup>9</sup> L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, Acta crystallogr., v. 15, 1139 (1962). <sup>10</sup> R. Gronbaek, S. E. Rasmussen, Acta chem. scand., v. 16, 2325 (1962). <sup>11</sup> R. Gronbaek, Acta chem. scand., v. 22, 2809 (1968). <sup>12</sup> G. Fava, A. Mangia et al., Acta crystallogr., B, 24, 367 (1968). <sup>13</sup> R. Gronbaek Hazell, Acta chem. scand., v. 26, 1365 (1972).