

УДК 546.742+548.736

ХИМИЯ

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Т. К. МАРТЫНОВА, Л. А. НЕЖЕЛЬСКАЯ,
Н. И. БЕЛИЧУК, Ф. М. ГАЛЬПЕРИН, В. Н. БИЮШКИН

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ С ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ АНИЛИДА ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

В (1) было показано, что тиосемикарбазон анилида пировиноградной кислоты $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ (Thruan) дает с никелем два различных соединения одного и того же состава $[\text{Ni}(\text{Thruan}-\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Одно соединение имеет оранжевый цвет, другое — фиолетово-красный. Различаются они и по и.-к. спектрам. Оба соединения парамагнитны, их эффективные магнитные моменты соответствуют двум неспаренным электронам. Центральному атому следует приписать координацию в форме октаэдра и рассматривать каждый лиганд как трехдентатный. Цвет и диамагнетизм соединения $\text{Ni}(\text{Thruan}-2\text{H}) \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указывают на то, что трехдентатный лиганд является плоским.

Лиганд присоединяется к центральному атому через атом серы и азот гидразинового остатка; что касается координирования фениламидной группы, то это может осуществляться или через атом кислорода, или через атом азота. О допустимости этого говорит то, что амид пиридин-2-карбоновой кислоты в продуктах присоединения координируется через атом кислорода (2-3), а во внутрикислещном соединении никеля через азот аминогруппы (4).

Является ли причиной того, что $\text{Ni}(\text{Thruan}-\text{H})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существует в виде двух модификаций — присоединение лигандов к никелю различными атомами или неодинаковая упаковка молекул в кристалле решить на основании, например, спектральных данных не удается. С целью выяснения этого вопроса было предпринято рентгеноструктурное исследование.

Установлено, что оранжевые кристаллы относятся к тетрагональной сингонии, а фиолетово-красные — к моноклинной. Ниже приводятся результаты изучения фиолетово-красной модификации. Поскольку эти кристаллы при длительном хранении растрескиваются и распадаются на отдельные весьма хрупкие пластинки, при съемке они покрывались вазелиновым маслом.

Параметры элементарной ячейки фиолетово-красных кристаллов: $a = 12,054 \pm 0,002$, $b = 14,211 \pm 0,004$, $c = 15,986 \pm 0,004$ А, $\gamma = 123^\circ 8' \pm 2'$. Пространственная группа симметрии $P2_1/b$. Рассчитанная для 4 формульных единиц $\text{NiC}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2$ плотность $\rho_x = 1,70$, определенная флотационным методом (смесь бромформ — бензол) $\rho_{\text{флотационный}} = 1,67$ г/см³.

Экспериментальные интенсивности получены на автоматическом дифрактометре «Синтекс» Р1 на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова на Мо-излучении ($\max(\sin \theta/\lambda) = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$) с кристалла размерами $0,2 \times 0,2 \times 0,3$ мм. Число независимых и ненулевых отражений составило 1235. Структура решена методом тяжелого атома и уточнена м.н.к. до 4,95% в изотропном приближении тепловых колебаний без учета атомов водорода и поправки на поглощение.

Структура состоит из отдельных молекулярных комплексов $[\text{Ni}(\text{Thruan}-\text{H})_2]$. Атом никеля координирует по искаженному октаэдру

два трехдентатных лиганда (Thruan—H), каждый из которых присоединяется к центральному атому через атом серы, азот гидразиновой остатка и атом кислорода фениламиной группы с образованием двух пятичленных металлоциклов. Строение комплекса представлено на рис. 1, а на рис. 2 приведены его линейные и угловые параметры. Межатомные расстояния Ni—S и Ni—N согласуются с данными для октаэдрических комплексов других родственных соединений двухвалентного никеля, а расстояния Ni—O (2,16 Å) удлинены по сравнению с величиной связи никеля с кислородом амидогруппы (2,045 Å), обнаруженной в октаэдрическом хлориде бис-(пиридин-2-карбоксамид)-диакваоникеля (2).

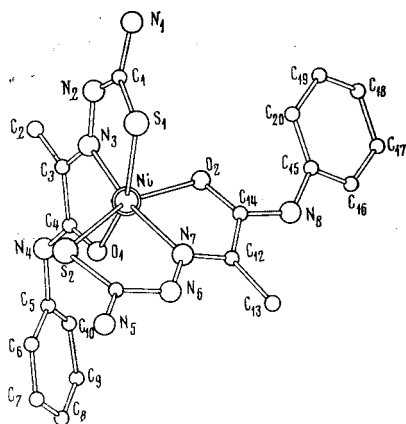


Рис. 1. Строение комплекса [Ni(Thruan—H)₂]

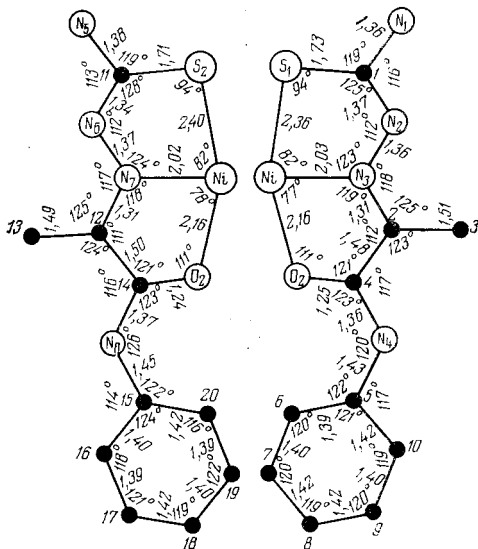


Рис. 2. Геометрические параметры

Угол между плоскостями, проведенными через атомы Ni, S₁ и N₃, с одной стороны, и Ni, N₃ и O₁, с другой, равен 3,6°, аналогичный угол для второго лиганда равен 3,7°. Внутрixelатные углы при центральном атоме составляют 82,3° и 81,5° в металлоциклах, содержащих атомы S 77° и 77,5° во вторых хелатных циклах. Углы S—Ni—O равны 159° для первого лиганда и 158,8° для второго. Эти величины для сопряженных металлоциклов хорошо согласуются со значениями аналогичных углов в октаэдрическом бис-(изохинолин-1-карбоксальдегид-тиосемикарбазонато)-никеле(II) (5), и, прежде всего, диктуются жесткостью органической молекулы.

Оба лиганда, хотя они являются кристаллографически неэквивалентными, близки по геометрическим параметрам, за исключением ориентации в них бензольного кольца. Параметры лигандов согласуются с литературными данными. Как и в других координированных тиосемикарбазонах (5, 6), в настоящем комплексе наблюдается удлинение по сравнению со свободными тиосемикарбазонами (7, 8) связей S—C, C₁—N и C₁₁—N₅. В тиосемикарбазидных частях лигандов имеет место почти полное выравнивание связей N—C и N—N, величины которых лежат в интервале 1,34—1,38 Å. Тиосемикарбазидная часть каждого лиганда почти плоская. В первом лиганде отклонения составляющих ее атомов от среднеквадратичной плоскости, проведенной через S₁, N₁, C₁, N₂ и N₃ (плоскость I), не превышают 0,08 Å, во втором аналогичные отклонения от плоскости, определяемой S₂, N₅, C₁₁, N₆ и N₇ (плоскость III), меньше чем 0,03 Å. Атом Ni не лежит в этих плоскостях и удален от них на 0,57 и 0,24 Å соответственно. Часть мо-

лекулы каждого лиганда, образующая второй металлоцикл, также плоская. В первом лиганде атомы N₃, C₂, C₄, N₄, C₅ и O₁ отклоняются от определяемой ими среднеквадратичной плоскости (II) не более чем на 0,06 Å, во втором аналогичные отклонения от соответствующей плоскости (IV) не превышают 0,05 Å. Центральный атом Ni выходит из этих плоскостей на 0,09 и 0,19 Å соответственно. Указанные фрагменты каждого лиганда не лежат в одной плоскости. В первом лиганде плоскости (I) и (II) образуют угол 11,5°, во втором он составляет 8,0°. Ориентации бензольных колец в двух лигандах значительно различаются. В первом лиганде плоскость бензольного кольца образует угол 59,7° с плоскостью (II), во втором лиганде аналогичный угол равен 20,5°.

В ориентации лигандов относительно центрального атома имеет место некоторая асимметрия. Плоскости их не перпендикулярны друг к другу. Угол между среднеквадратичными плоскостями, проведенными через атом Ni и атомы-доноры равен 81,5°. По величине наиболее близок к нему двугранный угол в структуре бариевой соли хрома (III) с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты, где он составляет 85°⁽⁹⁾. В структуре бис-(изохинолин-1-карбоксальдегид-тиосемикарбазонато)-никеля⁽⁹⁾ аналогичный угол равен 77°. Не лежат на одной прямой связи Ni с атомами N гидразиновых остатков двух лигандов, которые занимают транс-позиции в комплексе. Угол N₃-Ni-N₇ составляет 163,2°. Далее, наблюдаются значительные различия в величинах тех валентных углов при атоме Ni, соответствующих друг другу, в образовании которых участвуют атомы из разных молекул лиганда. Так, O₁-Ni-N₇=97,5° и O₂-Ni-N₃=86,6°, S₁-Ni-N₇=103,4° и S₂-Ni-N₃=113,9°. Однако величины углов S₁-Ni-O₂ и S₂-Ni-O₁ близки и равны соответственно 91,6° и 88,5°.

Расчеты по расшифровке структуры и обсчету молекулы выполнены по комплексу программ «Кристалл»⁽¹⁰⁾.

В заключение авторы выражают благодарность акад. Н. В. Белову и М. А. Симонову за любезно предоставленную возможность получения экспериментальных данных на дифрактометре синтекс РІ, В. А. Неверову и М. Д. Мазусу за помощь при выполнении расчетной части работы.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
8 XII 1974

Мордовский государственный университет
Саранск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Беличук, Л. А. Нежелская, А. В. Аблов, Неорганическая химия, т. 18, 1849 (1973). ² А. Masuko, T. Tomura, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 40, 511 (1967). ³ M. Sekizaki, F. Marumo et al., Bull. Chem. Soc. Japan, v. 44, 1731 (1971). ⁴ J. Nawata, N. Iwasaki, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 40, 515 (1967). ⁵ M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 6310 (1969). ⁶ Т. Н. Тархова, К. Н. Акатова и др., ДАН, т. 209, 124 (1973). ⁷ E. J. Gabe, M. R. Taylor et al., Acta crystallogr., v. B 25, 1620 (1969). ⁸ M. Mathew, G. J. Palenik, Acta crystallogr., v. B27, 59 (1971). ⁹ Г. Ф. Володина, Г. А. Куоссе и др., ДАН, т. 200, 1349 (1971). ¹⁰ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., МГУ, 1968.