

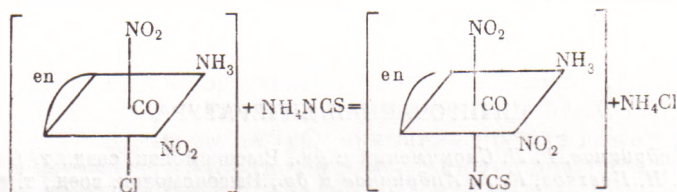
УДК 546.733+548.736

ХИМИЯ

М. Д. МАЗУС, академик АН МССР А. В. АБЛОВ, В. Н. БИЮШКИН,
Э. В. ПОПА, Т. И. МАЛИНОВСКИЙ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА РОМБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ИЗОТИОЦИАНАТОДИНИТРО-(ЭТИЛЕНДИАМИН)- АММИНКОБАЛТА (III)

В ⁽¹⁾ сообщалось, что при действии тиоцианатом аммония на хлорид-нитро-(этилендиамин)-амминкобальт, строение которого было установлено в результате рентгеноструктурного анализа ⁽²⁾, выделилась смесь двух видов кристаллов, которые показали один и тот же элементарный состав, отвечающий простейшей формуле $\text{Co}(\text{NCS})(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{en}$. Реакция замещения должна протекать по схеме:



Водные растворы обоих видов кристаллов не проводят электрический ток, поэтому единственно возможной формулой строения является $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{en}]$. Однако наличие двух модификаций моноклинной и ромбической не исключало возможности того, что они имеют различную пространственную конфигурацию. С целью выяснения причины различия обнаруженных модификаций было предпринято рентгеноструктурное исследование. В ⁽¹⁾ приведены результаты расшифровки структуры моноклинной модификации. В настоящей работе представлены данные рентгеноструктурного исследования кристаллов ромбической модификации.

Приводим кристаллографические данные исследуемых кристаллов и моноклинной модификации.

Ромбическая модификация	Моноклинная модификация
$a = 16,26 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$a = 8,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$b = 10,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$b = 10,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$c = 24,65 \pm 0,09$	$c = 12,49 \pm 0,03$
	$\beta = 104^\circ \pm 3'$
$V = 4270 \text{ \AA}^3$	$V = 1060 \text{ \AA}^3$
Пр. гр. Рсса	Пр. гр. $P2_1/c$
$Z = 16$	$Z = 4$

Из приведенных данных видно, что между параметрами элементарных ячеек обеих модификаций существует тесная связь. Элементарная ячейка кристаллов ромбической модификации равна приблизительно учетверенной моноклинной ячейке.

Экспериментальным материалом послужили развертки слоевых линий $h0l + h7l$, $hk0$, hkl , $0kl$, полученные в рентгенгонометрах РГНС и РГИК (Со-излучение) с образцов достаточно изометрической формы, размеры которых не превышали в диаметре 0,2 мм. Интенсивности 1248 ненулевых и независимых рефлексов оценены визуальнo по маркам почернения с шагом шкалы 2^{1/2}. Для оценки слабых и сильных рефлексов использова-

лась методика многоплочной съемки. При расчете структурных факторов учтены кинематический и поляризационный факторы, поправка на сжатие и растяжение рефлексов на ненулевых слоевых. Поправка на поглощение не вводилась.

Структура расшифрована методом тяжелого атома, координаты атомов уточнены методом наименьших квадратов в изотропном приближении по программе «Кристалл» ⁽³⁾ с использованием 902 независимых и отличных от нуля отражений с 8 слоевых линий вращения вокруг оси *b* ($\sin\theta/\lambda \leq 0,56 \text{ \AA}^{-1}$). Фактор недостоверности после задания всех атомов и получения трехмерной электронной плотности $R=31\%$. После проведения четырех полных циклов уточнения координат и индивидуальных изотропных тепловых поправок *R*-фактор снизился до 9,3%. Окончательные координаты атомов и их тепловые поправки приведены в табл. 1.

Таблица 1

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B_j</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B_j</i>
Co(1)	0,115	0,001	0,286	3,94	N(12)	0,146	0,440	0,042	3,42
Co(2)	0,122	0,260	0,041	3,58	C(1)	0,097	—0,279	0,318	3,36
S(1)	0,084	—0,410	0,348	4,24	C(2)	0,204	—0,061	0,192	4,43
S(2)	0,073	—0,163	0,078	3,90	C(3)	0,267	—0,000	0,227	3,67
N(1)	0,234	—0,013	0,285	3,80	C(4)	0,089	—0,011	0,058	3,31
N(2)	0,119	—0,017	0,207	3,40	C(5)	0,191	0,190	—0,058	2,56
N(3)	—0,006	0,009	0,282	3,18	C(6)	0,261	0,242	—0,028	6,89
N(4)	0,113	0,018	0,363	4,53	O(1)	0,051	0,051	0,386	6,36
N(5)	0,125	0,185	0,283	4,62	O(2)	0,176	0,006	0,389	4,80
N(6)	0,111	—0,192	0,294	3,93	O(3)	0,091	0,336	0,148	6,13
N(7)	0,113	0,254	—0,040	4,10	O(4)	0,190	0,200	0,140	3,47
N(8)	0,003	0,301	0,048	2,66	O(5)	0,102	0,505	0,120	6,09
N(9)	0,238	0,219	0,032	2,30	O(6)	0,214	0,471	0,059	4,96
N(10)	0,135	0,264	0,119	3,17	O(7)	0,193	0,222	0,297	6,02
N(11)	0,101	0,083	0,043	3,01	O(8)	0,064	0,243	0,268	5,98

Кристаллическая структура $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NO}_2)_2\text{NH}_3\text{en}]$ ромбической модификации принадлежит к типу островных. Структурными единицами являются два кристаллографических независимых мономерных комплекса, в центре каждого из которых находится атом Co, окруженный по слегка искаженному октаэдру шестью атомами азота. Строение комплексов можно проследить по проекциям структуры на координатные плоскости, представленным на рис. 1. Оба комплекса имеют одинаковое пространственное строение. Нитрогруппы находятся в цис-положении друг к другу, а (NCS)-группа находится в транс-положении к одной из них. Расстояния $\text{Co}-\text{N}_{(\text{ср})}=1,96 \text{ \AA}$. Углы между соседними связями $\text{Co}-\text{N}$ незначительно отличаются от 90° , наибольшее отклонение от прямого во внутрихелатных углах этилендиаминовых циклов: $86,6^\circ$ в одном и $87,1^\circ$ в другом комплексе, что хорошо согласуется с литературными данными по этилендиаминовым циклам ⁽⁴⁻⁶⁾. Молекулы этилендиамина имеют типичную симметричную гош-конфигурацию. Атомы углерода C(2) и C(3) молекулы en первого комплекса выходят из плоскости, проведенной через Co(1), N(1), N(2), на $-0,33+0,31 \text{ \AA}$ соответственно, а во втором комплексе атомы C(5) и C(6) отклоняются от плоскости, проведенной через Co(2), N(7), N(8) на $0,39$ и $+0,36 \text{ \AA}$. Тиоцианатогруппа имеет слегка искаженную линейную конфигурацию, угол при атоме углерода равен $173,5^\circ$ в первом и $176,2^\circ$ во втором комплексе. Наблюдается значительное отклонение от линейности в последовательности связей $\text{Co}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$. Углы $\text{Co}(1)\text{N}(6)\text{C}(1)$ и $\text{Co}(2)\text{N}(11)\text{C}(4)$ равны $152,2^\circ$ и $161,1^\circ$ соответственно. Расстояния и углы в нитрогруппах стандартны. Несмотря на одинаковое пространственное расположение лигандов в обоих независимых комплексах кристаллов ромбической модификации, а также близость

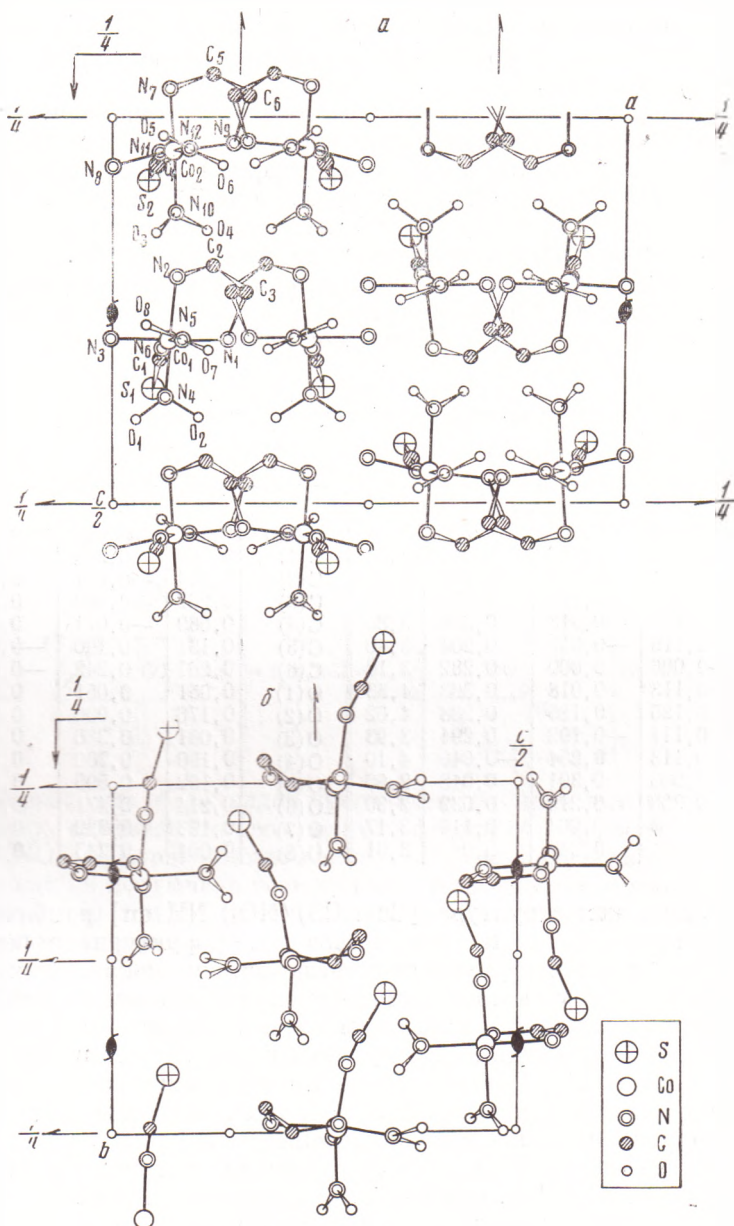


Рис. 1. Проекция структуры на плоскость (010) (а) и на плоскость (100) (б). Представлены только комплексы, у которых атомы Со имеют координату $0 < x < 0,5$

межатомных расстояний и валентных углов, в строении их комплексов наблюдается и некоторое различие. Один из них идентичен описанному ранее комплексу, обнаруженному в моноклинной модификации. Второй комплекс отличается от него разворотом плоскости (NO_2) -группы, находящейся в цис-положении к NCS -группе, вокруг связи $\text{Co}-\text{N}$ на угол в 28° . Подобное различие в строении комплексов, обусловленное лишь ориентацией плоскостей нитрогрупп, было обнаружено и в двух модификациях тринитро-(этилендиамин)-амминкобальта (III) (7). В указанной работе показано, что в зависимости от метода получения соединения образуются разные изомеры, которые авторы работы называют конфор-

мационными. Изомеры отличаются по некоторым физическим свойствам (цвет, и.-к. спектры) и кристаллизуются в двух кристаллографически разных формах. В исследованном нами ромбическом изомере изотиоцианатодинитро-(этилендиамин)-амминкобальта(III) оба конформера получают при одном синтезе.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
3 VII 1973

Мордовский государственный университет
Саранск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Биюшкин, Э. В. Попа и др., ДАН, т. 191, 1282 (1970). ² В. Н. Биюшкин, А. В. Аблов, Н. В. Белов, ДАН, т. 171, 99 (1966). ³ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, 1968
⁴ S. Ooi, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 36, 9, 1083 (1963). ⁵ A. R. Gainsford, D. A. House, W. T. Robinson, Inorg. chim. acta, v. 5, 4, 595 (1971). ⁶ M. Iwata, K. Nakatsu, Y. Saito, Acta crystallogr., B. 25, 2562 (1969). ⁷ K. G. Jensen, H. Soling, N. Thorup, Acta chem. scand., b. 24, 908 (1970).