78024-
Ав.

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им.Н.С.КУРНАКОВА

А К А Д Е М И Я Н А У К АЗЕРБ.ССР

ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

М.К. ГУСЕЙНОВА.

"РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОСТАТКАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ".

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

Доктор физико-математических наук, профессор М.А. Порай-Кошиц.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник А.С.Анцышкина.

М О С К В А 1967 г.

БИБЛИОТЕКА
Отделения химических
наук АН СССР

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет объявлено в газете "Вечерняя Москва".

Предварительно защита назначена на 1967 года

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОХН.

Дата отправки автореферата 1967 года.

Ученый секретарь,
кандидат химических наук М.А.Глушкова.

Рентгеноструктурные исследования комплексных соединений, направленные на определение пространственной конфигурации, координационного числа и симметрии комплексов, выяснение индивидуальности и способа присоединения лигандов, а также структурного мотива кристаллов в целом особенно существенны для тех классов неорганических соединений, стереохимия которых еще недостаточно изучена или не поддается простой интерпретации исходя из химических и физико-химических свойств. К такой категории относятся соединения переходных металлов с остатками карбоновых кислот, и в особенности с остатками гидразинкарбоновой кислоты.

Открытие новых промышленных методов производства гидразина вызвало интенсивное развитие химии гидразина и его соединений и расширило их применение в аналитической химии. Почти полное отсутствие структурных сведений о комплексных соединениях переходных металлов с радикалами гидразинкарбоновой кислоты и ионами гидразония затрудняет однозначную интерпретацию структурных формул подобных соединений, а следовательно и понимание сущности протекающих реакций. Поэтому структурные исследования в этой малоизученной области имеют принципиальное значение.

Данные о строении кристаллов переходных металлов с остатками карбоновых кислот представляют также определенный практический интерес. В частности, способность формиатов некоторых переходных металлов разлагаться при сравнительно невысоких температурах порядка 150-170°С с выделением металлического порошка позволяет использовать эти соединения в качестве катализа-

торов. Структурные данные могут помочь при интерпретации реакций разложения этих солей.

В связи с указанными проблемами нами было предпринято рентгеноструктурное исследование монокристаллов некоторых формиатных и гидразинкарбоновых соединений. В качестве объектов исследования были выбраны: дигидрат формиата кобальта $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, безводный формиат скандия $Sc(HCOO)_3$ и группа гидразинкарбоновых соединений, которым приписывался состав $(N_2H_3COO)_2M(N_2H_5)CO_3$, где M = Fe, Co, Ni.

Конкретными задачами исследования структуры формиатных соединений являлось установление способа присоединения формиатных групп к металлу и выявление черт сходства и различия в структурных мотивов формиатных и ацетатных соединений переходных металлов. Исследование структуры $Sc(HCOO)_3$ имело значение и для расширения очень скудных данных о стереохимии этого элемента.

Структурное исследование гидразинкарбоновых соединений должно было подтвердить (или опровергнуть) предлагаемую структурную формулу и показать, какие именно из химических групп, входящих в состав соединения, и каким образом связаны с атомом металла. Задачей исследования являлась проверка состава, определение координационной емкости гидразинкарбонового радикала и ионов гидразония.

Результаты структурного исследования перечисленных объектов затрагивают в сущности стереохимию трех областей:

I) соединений переходных металлов с остатками карбоновых кислот и родственными им группами;

2) соединений переходных металлов с остатками гидразинкарбоновой кислоты и гидразонием;

3) стереохимию скандия.

Работа состоит из двух частей: первая часть посвящена изучению формиатов Co и Sc, вторая - изучению гидразинкарбонового соединения никеля.

ЧАСТЬ I

Первая глава этой части содержит обзор стереохимии соединений переходных металлов с остатками карбоновых кислот, а также некоторые данные по стереохимии металлов (Co, Ni, Sc). Все это составляет пять разделов первой главы.

В первом разделе приводятся статистические данные структурных и других физико-химических исследований соединений этого класса. Рассматривается также вопрос о возможных конфигурациях координированных RCOO групп.

Результаты структурных исследований по формиатам металлов изложены во втором разделе. Из анализа этих результатов следует, что наиболее характерной и общей особенностью формиатных структур является их полимерность. Формиатные группы почти всегда выполняют в кристаллах мостиковую функцию и имеют анти-анти или анти-син конфигурацию. Только в присутствии крупных донорных лигандов группы HCCO способны создавать с металлами димерные комплексы или даже играют роль монодентатных лигандов.

Третий раздел посвящен стереохимии ацетатных соединений переходных металлов, а также соединений с высшими членами ряда жирных кислот. Как показывают данные этого раздела, для ацетат-

ных соединений в отличие от формиатных наиболее характерно образование димерных комплексов с син-син строением карбоксильной группы. Димер, найденный впервые в структуре $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ является типичным для большинства двуядерных комплексов с остатками карбоновых кислот. Кроме того, ацетатный радикал гораздо чаще формиатного встречается в качестве монодентатного лиганда.

Только в соединениях с металлами шестого и седьмого периодов CH_3COO группа образует четырехчленные металлоциклы или же полимерные цепочки. Структурные данные, а также данные ЭПР по соединениям меди с высшими членами ряда карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COO$ указывают на димерное строение комплексов.

Из сопоставления параметров карбоксильной группы, проведённого в четвертом разделе, становится ясно, что если для $-C{<}^{=O}_{O}$ группы в свободном состоянии свойственно асимметричное строение с ярко выраженными ординарной и кратной связями, а в ионных соединениях карбоксильная группа имеет симметричное строение, то в комплексных соединениях независимо от того, является ли эта группа монодентатным лигандом, мостиком или хелатом, она с равной вероятностью может иметь как асимметричное, так и симметричное строение.

В последнем (пятом) разделе приводятся краткие сведения о стереохимии металлов Co, Ni, Sc. Стереохимия первых двух в литературе освещена довольно хорошо. Публикаций, посвященных строению комплексов $Sc(III)$ очень мало.

Как известно, при конфигурации электронного остова d^0 обычно металл имеет октаэдрическую конфигурацию. Это относится

и к $Sc(III)$. Однако, в структуре $ScOF$ недавно было обнаружено координационное число 7.

Во второй главе дается описание процедуры и результатов структурного исследования формиатных соединений $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (I) и $Sc(HCOO)_3$ (II).

Кристаллы соединения (I) получены А.С.Анцыпкиной по методике, описанной в литературе, а (II) - сотрудником кафедры неорганической химии МГУ им.М.В.Ломоносова И.И.Архангельским по оригинальной методике.

Рубиновые кристаллы формиата кобальта и бесцветные формиата скандия относятся к моноклинной сингонии. Параметры элементарных ячеек и другие константы приведены в таблице I.

Таблица I

Параметры элементарных ячеек и другие константы формиатов кобальта и скандия.

	$Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	$Sc(HCOO)_3$
a(Å)	8,63 ± 0,02	I0,3I6 ± 0,00I
в(Å)	7,06 ± 0,0I	6,622 ± 0,0006
c(Å)	9,2I ± 0,02	8,940 ± 0,00I
β	$96,0^0 \pm 0,5^0$	$98^0 04' \pm 0,5'$
$V(Å^3)$	557	605
$\rho_{пикн.}$ ($г/см^3$)	2,I0	I,930
Мол.вес	I85	I77,I
Z	4	4

Пространственная группа в обоих случаях $P2_1/c$

Параметры ячейки формиата скандия уточнены на дифрактометре УРС-50И сотрудником лаборатории кристаллохимии Л.А.Бутманом. Структурное исследование проводилось на кристаллах призматического габитуса с почти изометричным сечением (0,25-0,30 мм) в камере типа КФОР на неотфильтрованном молибденовом излучении. Трехмерный набор интенсивностей получен с разверток слоевых линий, снятых при вращении кристаллов вокруг оси [010] ($h0l$ - $h5l$) а также вокруг [001] ($hk0$ и $hk1$). Общее число независимых отражений с ненулевой интенсивностью, полученных от кристалла (I), равно 550, от кристалла (II) - 619.

Оценка интенсивности проводилась визуально по маркам почернения с шагом $\sqrt[4]{2}$. При переходе от J к $|F(hkl)|^2$ учитывались кинематический и поляризационный факторы.

Предварительные данные о структурах получены по паттерсоновским проекциям $P(uv)$ и $P(uw)$ и по проекциям электронной плотности, позволившим локализовать атомы металла и часть атомов кислорода. Полная расшифровка структур проведена на основе трехмерных распределений электронной плотности (обычной и разностной с вычитанием атомов металла и кислорода). Координаты атомов на заключительной стадии исследования уточнялись методом наименьших квадратов по обычной схеме с учетом общих и индивидуальных изотропных температурных поправок. Конечное значение фактора расходимости для $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ равно 13,7%, для $Sc(HCOO)_3$ - 20,5%. Высокое значение фактора во второй структуре связано с неустойчивостью кристаллов, разлагавшихся в процессе съёмки.

В таблицах 2 и 3 приведены координаты атомов, значения индивидуальных температурных поправок и вероятные погрешности, вы-

Таблица 2

Координаты атомов в структуре $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и вероятные погрешности в координатах и константы индивидуальных тепловых колебаний

Атомы	x/a	y/b	z/c	$\sigma(x)$, Å	B_j, Å^2
Co_I	0.5	0	0.5	-	1.31
Co_{II}	0	0	0	-	1.35
O(I)	0,406	0,278	0,I0I	0,02I	I,55
O(2)	0,402	0,I05	0,305	0,027	I,53
O(3)	0,295	0,838	0,499	0,035	I,9I
O(4)	0,063	0,734	0,078	0,033	2,I0
$O(5)_{H_2O}$	0,088	0,I05	0,20I	0,025	2,06
$O(6)_{H_2O}$	0,2I9	0,477	0,428	0,024	I,74
C(I)	0,457	0,225	0,225	0,037	I,55
C(2)	0,I72	0,6I3	0,063	0,040	I,98

Таблица 3

Координаты атомов в структуре $Sc(HCOO)_3$, вероятные погрешности в координатах и константы индивидуальных тепловых колебаний

Атомы	x/a	$\sigma(x)$, Å	y/b	$\sigma(y)$, Å	z/c	$\sigma(z)$, Å	B_j, Å^2
Sc_I	0	-	0	-	0	-	I,I5
Sc_{II}	0,5	-	0,5	-	0	-	0,92
O (I)	-0,006	0,0I6	0,II3	0,02I	-0,2I5	0,0I7	3,42
O(2)	0,I90	0,02I	0,080	0,024	0,042	0,02I	5,I8
O(3)	-0,065	0,0I4	0,279	0,0I9	0,049	0,0I5	2,74
O(4)	0,349	0,022	0,287	0,026	0,002	0,022	4,44
O(5)	0,637	0,0I6	0,338	0,02I	0,I44	0,0I6	3,02
O(6)	0,550	0,0I8	0,34I	0,02I	-0,I84	0,0I8	3,5I
C(I)	-0,068	0,022	0,089	0,026	-0,342	0,02I	3,09
C(2)	0,284	0,030	0,I89	0,039	0,086	0,026	5,35
C(3)	0,652	0,040	0,200	0,047	0,26I	0,040	7,97

численные в процессе уточнения МНК для $Sc(HCOO)_3$, и по формулам Б.К.Вайнштейна для $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

Структура $Co(HCOO)_2 \cdot H_2O$ является каркасной. В ней имеется два кристаллохимически разных сорта атомов кобальта. Координацию Co_I образуют шесть атомов кислорода от шести формиатных групп, окружение Co_{II} – четыре молекулы воды, образующие экваториальное сечение октаэдра, и два транс расположенных атома кислорода от формиатных групп. Все формиатные группы мостиковые.

Каркас образуется следующим образом: атомы Co_I, соединяясь посредством формиатных мостиков $(HCOO)_I$, имеющих анти-анти конфигурацию, располагаются в слое параллельном (I00) на высоте x = I/2. Слои атомов Co_{II} проходят параллельно слоям Co_I на уровне x=0 но между собой атомы Co второго сорта не связаны. Зато слои атомов Co_I и Co_{II} соединяются между собой через мостики $(HCOO)_{II}$, имеющие анти-син конфигурацию. Октаэдр Co_I несколько вытянут вдоль оси $O(3)-Co_I-O(3)'$: Длины связей $Co_I-O(I)$ = $Co_I - O(2) = 2,04 \pm 0,02$ Å, а $Co_I-O(3) = 2,10 \pm 0,03$ Å. Во втором октаэдре все три связи в пределах погрешности одинаковы и равны $2,07 \pm 0,02$ Å. Средние отклонения в валентных углах от 90° в первом октаэдре составляет $\pm 2,7^o$, во втором $\pm I,I^o$.

Формиатная группа $(HCOO)_I$ имеет симметричное строение со связями C-O = $I,24 \pm 0,04$ Å и углом O(I)-C(I)-O(2) = $I29^o \pm 2^o$. Группа $(HCOO)_{II}$ также имеет симметричное строение, однако связи C-O в этой группе несколько длиннее, чем в группе $(HCOO)_I$: Среднее значение равно $I,3I \pm 0,04$ Å, а угол O(3)-C(2)-O(4) = $I28^o \pm 2,3^o$, т.е. практически такой же как и в первой группе. Между атомами O(4) формиатных групп $(HCOO)_{II}$ и молекулами воды

/атомами O(5)/ разных комплексов образуются водородные связи (2,68 Å), которые соединяют комплексы Co_{II} в слои. Исследованный нами формиат кобальта изоструктурен формиату никеля $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, результаты исследования которого были опубликованы Крогманном и Морье уже после завершения основной части нашего исследования. Сопоставление структурных параметров всех исследованных дигидратов формиатов переходных металлов показывает хорошее совпадение результатов. Соответствующие валентные расстояния и углы приведены в таблицах 4 и 5.

В третьем разделе второй главы дается описание структуры $Sc(HCOO)_3$. Подобно формиату кобальта, формиат скандия имеет каркасно-полимерную структуру. Атомы металла занимают две системы центров инверсии. Координационные полиэдры атомов скандия почти правильные октаэдры. Все формиатные группы выполняют функцию мостиков, связывающих атомы металла. Различие между структурами $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Sc(HCOO)_3$ заключается главным образом в том, что в окружении атомов Co_{II} молекулы воды заменены на атомы O "третьих" формиатных групп, в результате чего атомы Sc_{II} связываются друг с другом в своем "этаже" также, как атомы Sc_I в своем. Группы $(HCOO)_I$, связывающие в слоях атомы Sc_I, и $(HCOO)_{III}$, связывающие в слои атомы Sc_{II} имеют анти-син строение, а группы $(HCOO)_{II}$, которые сшивают слои Sc_I и Sc_{II} в каркас, имеют анти-син строение (в формиате кобальта наблюдается обратная картина: анти-анти строение в слоях и анти-син - между слоями. Различие хорошо объясняется упаковочными соображениями). Валентные расстояния и углы в структуре $Sc(HCOO)_3$ приведены в табл. 6 и 7. Средняя длина связи $(Sc-O)_I$ в первом октаэдре равна 2,03 Å, а во втором $(Sc-O)_{II}$ = 2,09 Å. Среднее отклоне-

Таблица 4

Валентные расстояния в структуре $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

Co_I - O(I)	2,04 ± 0,02 Å	C(I) - O(I)	I,23 ± 0,05 Å
Co_I - O(2)	2,04 ± 0,02	C(I) - O(2)	I,25 ± 0,04
Co_I - O(3)	2,I0 ± 0,03	C(2) - O(3)	I,32 ± 0,05
Co_{II} - O(4)	2,07 ± 0,03	C(2) - O(4)	I,29 ± 0,05
Co_{II} - $O(5)_{H_2O}$	2,07 ± 0,02		
Co_{II} - $O(6)_{H_2O}$	2,08 ± 0,02		

Таблица 5

Валентные углы в структуре $Co(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

O(I) - Co_I - O(2)	88,3° ± 0,8°	O(I)-C(I)-O(2)	I29,3° ± 2,0°
O(I) - Co_I - O(3)	92,6 ± 0,9	O(3)-C(2)-O(4)	I28,0 ± 2,3
O(2) - Co_I - O(3)	87,2 ± I,I	Co_I -O(I)-C(I)	I22,5 ± I,6
O(4) - Co_{II} -O(5)	89,2 ± 0,8	Co_I -O(2) -C(I)	I28,3 ± I,2
O(5) - Co_{II} - O(6)	89,9 ± 0,6	Co_I -O(3) -C(2)	I25,0 ± I,3
O(4) - Co_{II} - O(6)	87,8 ± 0,7	Co_{II} -O(4)-C(2)	I37,3 ± I,8

Таблица 6

Валентные расстояния в структуре $Sc(HCOO)_3$

Sc_I - O(I)	2,05 ± 0,02 Å	C(I) - O(I)	I,23 ± 0,03
Sc_I - O(2)	2,0I ± 0,02	C(I) - O(3)	I,3I ± 0,03
Sc_I - O(3)	2,04 ± 0,02	C(2) - O(2)	I,24 ± 0,04
Sc_{II} - O(4)	2,II ± 0,03	C(2) - O(4)	I,24 ± 0,04
Sc_{II} - O(5)	2,08 ± 0,02	C(3) - O(5)	I,38 ± 0,05
Sc_{II} - O(6)	2,07 ± 0,03	C(3) - O(6)	I,25 ± 0,05

Таблица 7

Валентные углы в структуре $Sc(HCOO)_3$

O(I) - Sc_I - O(2)	89,0° ± 0,8°	Sc_I - O(I) - C(I)	I39,6° ± I,7°
O(I) - Sc_I - O(3)	84,5° ± 0,7	Sc_I - O(3) - C(I)	I43,5 ± I,6
O(2) - Sc_I - O(3)	93,5° ± 0,8	Sc_I - O(2) - C(2)	I57,0 ± 2,2
O(4) - Sc_{II} - O(5)	95,0 ± 0,8	Sc_{II} - O(4) - C(2)	I43,9 ± 2,2
O(5) - Sc_{II} - O(6)	90,3 ± 0,7	Sc_{II} - O(5) - C(3)	I43,5 ± 2,I
O(4) - Sc^{II} - O(6)	86,0 ± 0,8	Sc_{II} - O(6) - C(3)	I37,6 ± 2,3
O(I) - C(I) - O(3)	I22,8 ± 2,2		
O(2) - C(2) - O(4)	I25,2 ± 2,9		
O(5) - C(3) - O(6)	II5,9 ± 3,3		

ние валентных углов от 90° в первом октаэдре составляет $3,3^{\circ}$, а во втором $3,I^{\circ}$. Учитывая низкое качество экспериментальных данных, вызванное частичным разложением кристаллов в процессе съёмки, и весьма высокое значение R фактора, следует предположить, что октаэдры обоих атомов скандия по своим средним параметрам эквивалентны.

Формиатные группы с анти-син и анти-анти строением отличаются друг от друга не только по конфигурации, но и по межатомным расстояниям. В анти-анти группе $(HCOO)_{II}$ обе связи C-O равноценны и равны $I,24 \pm 0,04$ Å, валентный угол O(2)-C(2)-O(4) $= I25^{\circ} \pm 3^{\circ}$, что весьма близко к параметрам, рассчитанным Паулингом для резонансной структуры (C-O = I,27 Å, OCO = $I25,5^{\circ}$).

В анти-син группах $(HCOO)_{I}$ и $(HCOO)_{III}$ связи оказались неравноценными, причем разница достигает 0,08 Å в первой и 0,I3 Å во второй из них, а углы O(I)-C(I)-O(3) $I22,3^{\circ} \pm 2,2^{\circ}$ и O(5)-C(3)-O(6) $= II5,9^{\circ} \pm 3.3^{\circ}$. Образование водородных связей в структуре не наблюдается.

В целом, данные структурного исследования формиатов Co и Sc, а также данные по структурам формиатов других металлов выявляют и определенные закономерности в выборе конфигурации формиатных групп. Если формиатное соединение перрходного металла дополнительно содержит только молекулы воды или вообще безводно, формиатные группы неизменно имеют анти-син или анти-анти строение и связывают атомы металла в слои или каркас. В присутствии других лигандов или при замене формиата на ацетат пропионат, бутират или другие члены ряда $C_n H_{2n+1} COO$ практически всегда образуются димерные комплексы с син-син строением лигандов.

ЧАСТЬ II

В первой главе второй части дан обзор по структурным исследованиям соединений переходных металлов с гидразином и его производными.

Первый раздел этой главы посвящен стереохимии соединений переходных металлов с карбоновыми производными гидразина, образующими пятичленные металлоциклы (гидразинкарбоксилат, семикарбазид, тиосемикарбазид, тиосемикарбазидат). Структурно было исследовано только шесть соединений этого класса.

Основные вопросы, которые рассматриваются для этой группы соединений, следующие:

1) координация атомов металла;

2) длины связей M-Lig. и межатомные расстояния в циклах;

3) валентные углы в металлоциклах;

4) плоскостность узла при атоме углерода и металлоцикла в целом.

В структурах шести соединений, рассматриваемых в этом разделе, найдены координационные полиэдры четырех типов: октаэдр, тетрагональная бипирамида, тетраэдр и квадрат.

Из обзора видно, что все металлоциклы в отношении изменения валентных углов, расстояний и плоскостности циклов ведут себя весьма индивидуально. Следует отметить, что "гофрировка" не связана с особенностями электронной системы самого цикла, а зависит от условий невалентного взаимодействия с соседними лигандами, комплексами или с соседними внешнесферными ионами.

Во втором разделе изложены работы по стереохимии координированного гидразина. Наличие неподеленных пар электронов на

обоих атомах азота позволяет молекуле гидразина быть как монодентатным так и бидентатно-мостиковым лигандом.

Исследование структур целого ряда соединений типа $M(II)(N_2H_4)_2X_2$, где: $M(II) = Cd, Mn, Zn, Ni, Co, Fe$, а $X = Cl, Br, NCS, CH_3COO, N_2H_3COO$ показало, что во всех соединениях за исключением гидразинкарбонового, молекула гидразина неизменно образует мостики между атомами металла, а в последнем соединении является монодентатным лигандом.

В третьем разделе обсуждаются работы по строению гидразониевых ионов $N_2H_5^+$ и $N_2H_6^{++}$. Как правило, эти ионы являются обычными катионами. Однако, известно, что иногда ион $N_2H_5^+$ может осуществлять и функцию лиганда, как это имеет место, например, в соединении $Zn(N_2H_5)_2(SO_4)_2$, где ион $N_2H_5^+$ соединяется с атомом цинка. Сопоставление длины связи $N-N$ при переходе от нейтральной молекулы к положительно заряженным ионам, выявило тенденцию к сокращению расстояния $N-N$ с увеличением заряда. Оно меняется от ~ I,46 Å в нейтральной молекуле до ~ I,40 Å в ионе $N_2H_6^{++}$.

Вторая глава посвящена изучению структуры соединений изоморфной серии соединений гидразониевого гидразинкарбоксилата переходных металлов $(N_2H_3COO)_2M(II)(N_2H_5)_2CO_3$, где: $M(II) = Fe, Co, Ni$.

Кристаллы кобальтовой и никелевой солей получены сотрудниками лаборатории комплексных соединений ИФНХ АН Груз.ССР Т.М.Хонелидзе и П.В.Гогоришвили, а кристаллы железной соли - доктором Сливником в Югославии.

В первом разделе главы приведены результаты определения

параметров элементарной ячейки, пространственной группы и некоторых других констант. (Табл.8). Параметры определены по рентгенограммам качания в камере РКОП на неотфильтрованном медном излучении. В том же разделе дана характеристика экспериментальных данных дальнейшего детального структурного исследования наиболее устойчивых кристаллов никелевой соли.

Таблица 8

Параметры элементарных ячеек и некоторые другие константы кристаллов $(N_2H_3COO)_2M(II)(N_2H_5)_2CO_3$.

	Fe	Co	Ni
a(Å)	I2,26 ± 0,02	I2,05 ± 0,03	I2,I35 ± 0,0I0
в(Å)	I0,98 ± 0,0I	I0,88 ± 0,0I	I0,863 ± 0,0I0
c(Å)	I0,30 ± 0,0I	I0,20 ± 0,02	I0,255 ± 0,008
β	I2I°	I20°	I20°53' ± I
V(Å³)	II80,2	II62	II57
M (мол. вес)	332,2	334,7	335,0
$\rho_{эксп.}$ (г/см³)	I,885	I,900	I,9II
$\rho_{рент.}$ (г/см³)	I,898	I,9I0	I,922

На элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы $(N_2H_3COO)_2M(II)(N_2H_5)_2CO_3$. Пьезоэффект, наблюдаемый на кристаллах, вместе с погасаниями однозначно определяет пространственную группу как Cc. Съёмка кристаллов $(N_2H_3COO)_2M(II)(N_2H_5)_2CO_3$ проводилась на медном излучении эквинаклонным методом Вейсенберга в рентгенгониометре типа РГНС-I. Трехмерные данные получены с разверток слоевых линий, снятых при вращении вокруг на-

правлений [001] ($hk0 \to hk5$) и [010] ($h0l - h5l$) ограненных кристаллов с размерами 0,25x0,20x0,70 мм и 0,30x0,25x0,50 мм соответственно. Общее число рефлексов с не нулевой интенсивностью в трехмерном наборе равно 750. Оценка интенсивностей визуальная. При переходе к $|F(hkl)|^2$ учитывались поляризационный и кинетический факторы. Расшифровка структуры была начата с анализа патерсоновской проекции $P(uv)$, которая позволила определить координаты x и y атомов никеля (координаты $z = 0$). Координаты остальных атомов были локализованы в процессе последовательных приближений трехмерных распределений электронной плотности. При расшифровке структуры возникла необходимость пересмотра структурной формулы соединения, поскольку выяснилось, что кристаллы содержат комплексы с тремя металлоциклами $[Ni(N_2H_3COO)_3]^-$. Не меняя брутто состава вещества формулу, написанную на основе химических свойств в виде $(N_2H_3COO)_2Ni(N_2H_5)_2CO_3$ можно заменить на $[Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)H_2O$. Последовательные приближения электронной плотности действительно выявили атомы N иона $N_2H_5^+$ и атом O молекулы воды. В химическом отношении исправленная формула вполне естественная, поскольку образование дополнительного цикла в процессе протекания реакций в растворе было вполне возможным, а в соответствии с общим правилом "хелат-эффекта" комплексы с циклическими лигандами должны быть более устойчивыми по сравнению с аналогичными нехелатными комплексами. Отсутствие лишних максимумов в последнем распределении разностей электронной плотности (рассчитанной с вычитанием атома никеля) еще раз подтвердила

правильность написания структурной формулы в виде $[Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)\cdot H_2O$. На заключительной стадии исследования координаты атомов были уточнены методом наименьших квадратов по двум схемам: обычной и с наложением дополнительных условий равенства аналогичных расстояний в циклах. Этапы "со связями" чередовались с обычными этапами. Независимо была проведена локализация максимумов электронной плотности, рассчитанной с коэффициентами $F(hkl)_{эксп.} - F(hkl)_{Ni.\,выч.}$. Фактор расходимости, вычисленный по координатам полученным различными методами, оказался практически одним и тем же-I4,8-I4,9%. Результаты, полученные по обеим схемам МНК практически совпадают, имеющийся разброс в координатах не превышает 0,00I-0,002 (относительных единиц).

Координаты, полученные после локализации несколько отличаются от данных МНК. Особенно различаются значения координат z атомов. Расхождения в 0,004-0,0II для этой координаты между данными МНК и локализации объясняется главным образом тем, что в наборе $|F(hkl)|_{эксп.}$, использованном при локализации, $\ell_{max} = 10$, а для МНК $\ell_{max} = 5$. Учитывая это обстоятельство мы сочли более точными результаты локализации максимумов.

В таблице 9 приведены координаты атомов в структуре $[Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)\cdot H_2O$, полученные в результате локализации, индивидуальные температурные поправки и вероятные погрешности в координатах. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в таблицах I0,II,I2.

Кристаллы $[Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)\cdot H_2O$ построены из комплексных анионов $[Ni(N_2H_3COO)_3]^-$, катионов $N_2H_5^+$ и молекулы

Таблица 9

Координаты атомов, вероятные погрешности и константы температурных поправок в структуре

$[Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)\cdot H_2O$

Атомы	x/a	σ(x), Å	y/b	σ(y), Å	z/c	σ(z), Å	B_j, Å^2
Ni	0,4986	0,005	0,5732	0,003	0,2489	0,008	I,67
C(I)	0,292	0,0I7	0,426	0,0I4	0,208	0,023	2,26
C(2)	0,733	0,022	0,442	0,020	0,432	0,032	2,20
C(3)	0,484	0,026	0,8I8	0,022	0,327	0,035	2,72
O(I)	0,353	0,028	0,52I	0,023	0,28I	0,040	2,II
O(2)	0,203	0,028	0,369	0,024	0,2I9	0,039	2,28
O(3)	0,6I9	0,02I	0,458	0,0I9	0,4I9	0,032	2,04
O(4)	0,8I9	0,032	0,383	0,025	0,537	0,044	2,I3
O(5)	0,548	0,027	0,727	0,023	0,382	0,038	2,76
O(6)	0,505	0,030	0,924	0,027	0,389	0,042	3,29
O(7) H_2O	0,5I6	0,0I7	0,225	0,0I4	0,435	0,023	2,67
N(I)	0,437	0,022	0,422	0,020	0,I09	0,032	2,60
N(2)	0,32I	0,02I	0,373	0,0I9	0,097	0,03I	I,49
N(3)	0,664	0,026	0,595	0,02I	0,236	0,035	2,52
N(4)	0,769	0,027	0,526	0,023	0,359	0,038	2,60
N(5)	0,375	0,028	0,702	0,022	0,074	0,040	2,62
N(6)	0,38I	0,028	0,8I3	0,024	0,I58	0,040	2,90
N(7)	0,578	0,032	0,095	0,024	0,23I	0,043	3,36
N(8)	0,635	0,029	0,2I0	0,027	0,202	0,04I	3,34

Таблица I0

Межатомные расстояния в структуре

$[Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)\cdot H_2O$

Атомы	I цикл	II цикл	III цикл	Средние значения
Ni-O(1)	2,04 ± 0,03I Å	2,03 ± 0,026 Å	2,05 ± 0,030 Å	2,04 Å
Ni-N	2,06 ± 0,026	2,09 ± 0,028	2,I5 ± 0,03I	2,I0
N-N	I,45 ± 0,033	I,46 ± 0,040	I,46 ± 0,043	I,46
N-C	I,47 ± 0,036	I,38 ± 0,040	I,53 ± 0,040	I,46
C-O(I)	I,26 ± 0,035	I,32 ± 0,034	I,20 ± 0,038	I,26
C-O(2)	I,30 ± 0,035	I,23 ± 0,04I	I,28 ± 0,04I	I,27

$N(3)-N(4) = I,5I \pm 0,05$ Å

Таблица II

Валентные углы в металлоциклах $Ni-N_2H_3COO$

Углы	I	II	III	Средние значения
O-Ni-N	8I,6° ± I,I°	80,4° ± I,I°	82,I° ± I,2°	8I,3°
Ni-N-N	II0,0 ± I,6	I08,8 ± I,9	I04,5 ± 2,0	I08,8
N-N-C	II3,5 ± I,9	II5,6 ± 2,5	I06,9 ± 2,5	II5,3
N-C-O(1)	II9,0 ± 2,0	II7,5 ± 2,4	II7,5 ± 2,5	II8,0
N-C-O(2)	II4,9 ± 2,0	II7,3 ± 2,5	II5,3 ± 2,5	II5,8
O(1)-C-O(2)	I26,I ± 2,4	I2I,9 ± 2,7	I26,4 ± 2,7	I25,0
C-O(1)-Ni	II4,6 ± 2,0	II4,9 ± I,9	II7,5 ± 2,2	II5,6

воды. Координационный полиэдр никеля - искаженный октаэдр, образованный тремя бидентатными радикалами гидразинкарбоновой кислоты (рис.I).

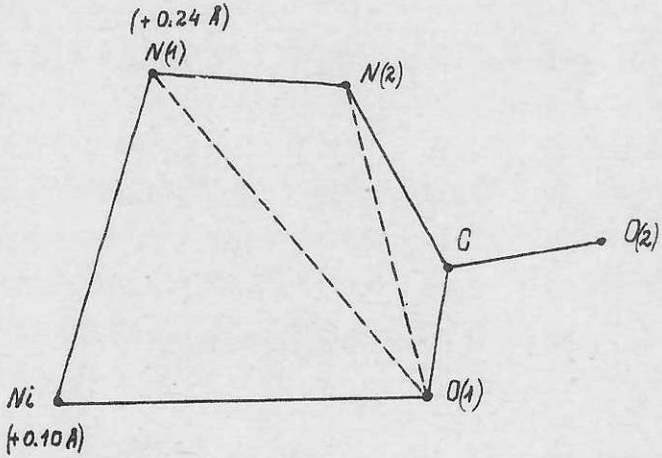

Рис. 1.

Средние расстояния: $Ni-O$ = 2,04 ± 0,03 Å, $Ni-N$ = 2,I0 ± 0,03 Å, $N-N$ = I,46 ± 0,04 Å, $N-C$ = I,46 ± 0,04 Å. Расстояния C-O, равные I,26 и I,27 ± 0,04 Å, обычны для карбоксильных групп.

Анализ гофрированности гидразинкарбоновых радикалов показал, что в них имеются два перегиба противоположных по направлению-по линии $O(1)\ldots N(1)$ и по линии $O(I)\ldots N(2)$, причем средние отклонения атомов $N(1)$ и Ni от плоскости, проходящей через $N(1), O(1), O(2), C$, равны соответственно + 0,24 Å и +0,I0 Å (рис.I). Расстояние $N-N$ в ионе гидразония равно I,5I ± 0,05 Å. Между комплексами образуются водородные связи,

соединяющие их в трехмерный каркас.

В заключение в этой главе дается интерпретация некоторых химических свойств на основе новой структурной формулы. Уравнение реакции, согласно которому получается гидразинкарбоновое соединение никеля, авторами синтеза было написано в виде:

$$NiCl_2 + 5N_2H_4 + 3CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{в токе } CO_2} (N_2H_3COO)_2Ni(N_2H_5)_2CO_3\downarrow + N_2H_4\cdot 2HCl$$

Исходя из новой формулы реакцию получения следует писать в виде:

$$NiCl_2 + 6N_2H_4 + 3CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{в токе } CO_2} [Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)\cdot H_2O\downarrow + 2N_2H_5Cl$$

В соответствии с прежней формулой $(N_2H_3COO)_2Ni(N_2H_5)_2CO_3$ предполагалось, что ионы гидразония $N_2H_5^+$ размещаются во внутренней сфере атома металла, и на основе этого предполагалось, что при действии HCl на $(N_2H_3COO)_2Ni(N_2H_5)_2CO_3$ от последнего отрываются сравнительно слабо связанные ионы гидразония с образованием $(N_2H_3COO)_2Ni\cdot 2H_2O$.

Новая формула не противоречит характеру и этой реакции. Взаимодействие с HCl из расчета с одним или двумя молями кислоты на один моль соли, очевидно, приводит к отрыву одного из трех радикалов N_2H_3COO, который вместе с ионом $N_2H_5^+$ переходит к раствор. Из раств ра выпадает осадок состава $(N_2H_3COO)_2Ni\cdot 2H_2O$. Если далее смесь нагревать на водяной бане, осадок растворяется и через некоторое время выпадает другое соединение состава $Ni(N_2H_3COO)_2\cdot N_2H_4\cdot H_2O$.

Выводы

В результате рентгено-структурных исследований, описанных в диссертации, установлены стереохимические и структурные характеристики двух формиатных соединений (Co и Sc) и группы изоструктурных гидразин-карбоновых соединений (Fe, Co, Ni)

I) Кристаллическая структура дигидрата формиата кобальта является полимерно-каркасной. В ней имеется два кристаллически различных сорта атомов Co: Co_I, связанный только с атомами O формиатных групп, и Co_{II}, связанный как с формиатными группами, так и с молекулами воды. Координация атомов Co обоих сортов октаэдрическая. В структуре имеются две кристаллически различные группы HCOO: $(HCOO)_I$ с анти-анти строением и $(HCOO)_{II}$ с анти-син строением.

2) Кристаллическая структура безводного формиата скандия также является полимерно-каркасной. Все атомы Sc координированы атомами O формиатных групп; координация октаэдрическая. Формиатные группы двух сортов: с анти-син конфигурацией (2/3) и с анти-анти конфигурацией (I/3).

3) Сопоставление кристаллических структур формиатов Sc, Mn, Co, Ni и Cu показывает, что все безводные формиаты и гидраты формиатов переходных металлов имеют родственные структурные мотивы вне зависимости от количества молекул воды и формиатных групп на атом металла. Во всех случаях формиатные группы являются мостиковыми.

4) Гидразин-карбоновое соединение, описанное в литературе в виде $(N_2H_3COO)_2Ni(N_2H_5)_2CO_3$, в действительности характеризуется структурной формулой $[Ni(N_2H_3COO)_3](N_2H_5)\cdot H_2O$.

Кристаллы этого соединения являются островными и содержат октаэдрические комплексные анионы $[Ni(N_2H_3COO)_3]^-$, катионы гидразония и молекулы воды, не связанные непосредственно с атомами металла. Комплексные анионы имеют октаэдрическое строение и содержат по три пятичленных металлоцикла. Структурное исследование позволило установить конфигурацию металлоциклов. В структуре обнаружена система водородных связей между комплексами, ионами гидразрния и молекулами воды. Направление водородных связей иона $N_2H_5^+$ позволило установить приблизительную конфигурацию этого иона.

Т-14832, подп.в печ. 17/XI-1967г.
Зак.№ 688, тир.170, объем 3 п.л. Лит.ЦПМ ГТП

Работы, опубликованные по материалу диссертации:

I. М.К.Гусейнова, М.А.Порай-Кошиц, П.В.Гогоришвили, А.С. Анцышкина. ДАН СССР, 1966, том 169, №3, 577.

2. А.С.Анцышкина, М.К.Гусейнова, М.А.Порай-Кошиц. Ж.С.Х., 1967, том 8, №2, 365.

3. М.К.Гусейнова, М.А.Порай-Кошиц, А.С.Анцышкина. Ж.С.Х., (в печати).

4. М.К.Гусейнова, Тезисы докладов УП Международного Конгреса Кристаллографов, Москва 1966.

5. М.К.Гусейнова, Тезисы докладов П-го совещания по применению физических методов к исследованию комплексных соединений. Кишинёв, 1965.