

М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ и А. С. АНЦЫШКИНА

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДИХЛОРОТЕТРАПИРИДИННИКЕЛЯ И ДИХЛОРОТЕТРАПИРИДИНКОБАЛЬТА

Стереохимия комплексных соединений двухвалентных кобальта и никеля в настоящее время разработана весьма слабо. Экспериментальный материал, полученный в результате структурных исследований, очень незначителен и не позволяет осветить в должной мере такие важные стереохимические вопросы, как вопрос об изоморфизме комплексных соединений Ni^{II} и Co^{II} , вопрос о строении комплексных группировок типа MeX_4^- , MeA_4^{++} (плоскостная или тетраэдрическая конфигурация) или типа MeA_4X_2 (шестерная или четверная координация). Известно лишь, что в некоторых соединениях Co^{II} и Ni^{II} : $\text{K}_2\text{Ni}(\text{COS})_4$ [1], $\text{BaNi}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{SrNi}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3] и $\text{Ni}(\text{DH})_2$ [4] комплексы обладают плоскостной конфигурацией, а в ряде других соединений: $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4$ [5], $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4 \cdot \text{CoCl}$ [6], $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ [7], $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [8], Cs_2CoCl_4 [9] — тетраэдрической конфигурацией. Непосредственных структурных исследований соединений типа MeA_4X_2 , повидимому, вообще не производилось, а химические или физико-химические сведения не дают решительного предпочтения ни одной из возможных форм строения: $[\text{MeA}_4]^{++}\text{X}_2^-$ или MeA_4X_2 .

Кристаллохимическое исследование соединений NiPy_4Cl_2 и CoPy_4Cl_2 представляло интерес именно для решения этих общих стереохимических вопросов. Требовалось выяснить, имеют ли названные соединения одинаковое строение, в первой или второй координационной сфере размещаются атомы хлора, какую координационную фигуру образуют пиридиновые группы вокруг комплексообразующего атома. Самостоятельный интерес представляло нахождение структурного типа этих соединений и межатомных расстояний $\text{Me}-\text{Cl}$ и $\text{Me}-\text{N}$.

Выбор названных соединений в качестве объектов рентгеноструктурного исследования был связан также с высокой симметрией кристаллов, что, несомненно, должно было облегчить расшифровку структуры.

I. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

1. Оба соединения — $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ кристаллизуются в виде четырехгранных призм, быстро теряющих прозрачность на воздухе. Первое соединение имеет голубую, второе — розовую окраску. Кристаллы обладают одинаковой — тетрагональной — симметрией и имеют одинаковое развитие граней (фиг. 1). Кристаллы обоих соединений обладают

ярко выраженной спайностью по плоскостям, параллельным граням призмы $m\{100\}$. Элементарные ячейки, содержащие по восемь молекул, почти одинаковы по размерам. Оба соединения дают почти идентичные дифракционные спектры рентгеновских лучей. Таким образом, не может быть сомнений в изоморфии кристаллов, в принадлежности их к одному и тому же структурному типу.

2. Полное рентгенографическое исследование, детали которого излагаются ниже, показало, что в рассматриваемых соединениях атомы хлора входят во внутреннюю сферу комплексообразующего атома, структура построена из шести координационных октаэдрических комплексов-молекул транс- $\text{MeP}_{\text{y}}\text{Cl}_2$.

Расстояния между атомами Ni или Co и его ближайшими аддендами — атомами Cl и N — были определены со всей возможной точностью. Расстояния Ni—N в 2,00 Å и Co—N в 1,99 Å, естественно, оказались близки к суммам теоретически рассчитанных ковалентных радиусов соответствующих атомов: $R_{\text{Ni}} + R_{\text{N}} = 1,39 + 0,70 \text{ \AA}$; $R_{\text{Co}} + R_{\text{N}} = 1,32 + 0,70 \text{ \AA}$ (для атомов Ni и Co приняты значения, рассчитанные в предположении связи шестью парами электронов с аддендами, расположеннымными в вершинах октаэдра). Существенным результатом является то обстоятельство, что расстояния Ni—Cl в 2,39 Å и Co—Cl в 2,32 Å также оказались почти тождественными суммам ковалентных радиусов соответствующих атомов ($R_{\text{Cl}} = 0,99 \text{ \AA}$, следовательно, $R_{\text{Ni}} + R_{\text{Cl}} = 2,38 \text{ \AA}$; $R_{\text{Co}} + R_{\text{Cl}} = 2,31 \text{ \AA}$). В то же время эти расстояния значительно меньше суммы ионных радиусов Ni^{++} и Cl^- , Co^{++} и Cl^- (2,59 Å и 2,63 Å). Таким образом, не может быть сомнений в нейонном характере связей центральных атомов со всеми их аддендами и, в частности, с атомами хлора. Последнее обстоятельство подчеркивается также различием в расстояниях Ni—Cl и Co—Cl: первое оказалось несколько больше второго, что согласуется с данными, получаемыми из системы ковалентных радиусов атомов, и противоречит расчетам, исходящим из предположения о ионном характере сил связи.

Фиг. 1. Кристаллы соединения
 $\text{Me}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$)

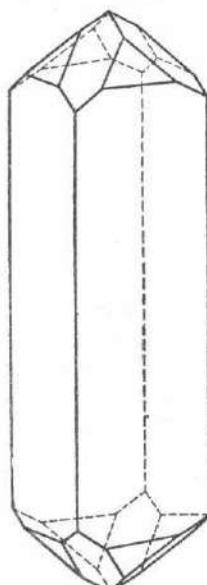
хлора. Последнее обстоятельство подчеркивается также различием в расстояниях Ni—Cl и Co—Cl: первое оказалось несколько больше второго, что согласуется с данными, получаемыми из системы ковалентных радиусов атомов, и противоречит расчетам, исходящим из предположения о ионном характере сил связи.

Строение молекул нашло отражение в принятом нами наименовании рассматриваемых солей. Поскольку атомы Ni (или Co) связаны со всеми шестью аддендами ковалентными силами, естественно дать этим соединениям наименование дихлоротетрапиридинникель и дихлоротетрапиридинкобальт [10].

3. Определение ориентации собственных плоскостей пиридиновых

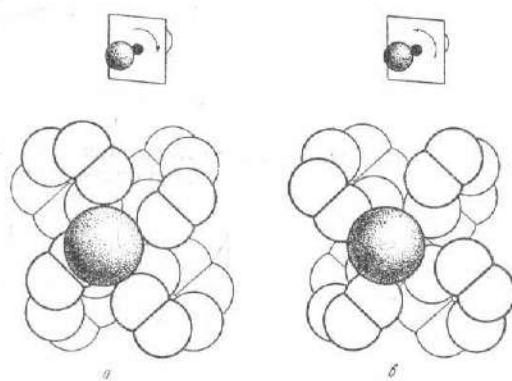
колец относительно плоскости квадрата — N—Ni—N привело к несколько неожиданному результату.

Первоначально предполагалось, что собственные плоскости группы Ru должны располагаться перпендикулярно плоскости координационного квадрата NiN_4 . Исследование, однако, показало, что в действительности молекулы имеют конфигурацию, изображенную на фиг. 2: плоскости всех пиридиновых групп повернуты относительно плоскости сечения



NiN_4 в одном и том же направлении на углы порядка 45° . Структура кристалла построена из равного числа молекул, имеющих «правый» и «левый» поворот пиридиновых колец (фиг. 2, а и б). Необходимость поворотов пиридиновых групп связана, погодимому, с силами отталкивания, возникающими между атомами хлора и ближайшими к ним атомами углерода C_1 и C_V при их чрезмерном сближении. При вертикальном расположении плоскостей пиридиновых колец расстояния $\text{Cl}_I - \text{C}_1$ или $\text{Cl}_{II} - \text{C}_V$ были бы равны приблизительно $2,40 \text{ \AA}$, при повороте плоскостей колец на 45° эти расстояния увеличиваются до $3,20 \text{ \AA}$, оставаясь, однако, существенно меньшими расстояний, обычно осуществляющихся при соприкосновении атомов Cl и C разных молекул ($3,53 \text{ \AA}$). Дальнейшему увеличению углов поворота пиридиновых групп препятствует сближение атомов углерода C_V и C_V' двух соседних групп молекулы. При повороте групп на 45° расстояние $\text{C}_V - \text{C}_V'$ оказывается равным $3,10 \text{ \AA}$. Это значение меньше суммы межмолекулярных радиусов двух атомов углерода на $0,35 \text{ \AA}$, т. е. примерно на ту же величину, на которую укорочено расстояние $\text{Cl} - \text{C}_V$. Таким образом, очевидно, что пиридиновые кольца избирают энергетически наиболее выгодную ориентацию: силы спрепления между комплексообразующим атомом и его аддендами — атомами Cl и N — преодолевают отталкивание электронных оболочек сближающихся друг с другом атомов хлора и углерода и атомов углерода соседних Py-групп. Это сближение — дополнительное доказательство одинакового характера сил взаимодействия, связывающих центральный атом с атомами азота и хлора. Однако, несмотря на ковалентный характер связи $\text{Me} - \text{Cl}$, при переходе в раствор молекулы MePy_4Cl_2 должны, погодимому, частично диссоциировать на комплексные катионы MePy_4^+ и анионы Cl^- . Действительно, благодаря сближению атомов соседних пиридиновых колец молекула MePy_4Cl_2 представляет собой нечто вроде сжатой пружины, причем роль звена, удерживающего пружину в сжатом состоянии, играют связи $\text{Me} - \text{Cl}$. В моменты больших тепловых флюктуаций, когда атомы хлора несколько удаляются от центрального атома, силы отталкивания, действующие между электронными оболочками соседних атомов комплекса, могут разорвать связь $\text{Me} - \text{Cl}$ и выбросить атомы хлора из комплекса с одновременным поворотом плоскостей пиридиновых колец в положение, наиболее устойчивое в отсутствие атомов хлора (собственные плоскости всех Py-групп расположены перпендикулярно плоскости квадрата MeN_4). Следует подчеркнуть, что такая диссоциация молекул в растворе, если она осуществляется, обусловливается не слабостью связи $\text{Me} - \text{Cl}$, а спецификой данного комплекса — присутствием четырех пиридиновых колец.

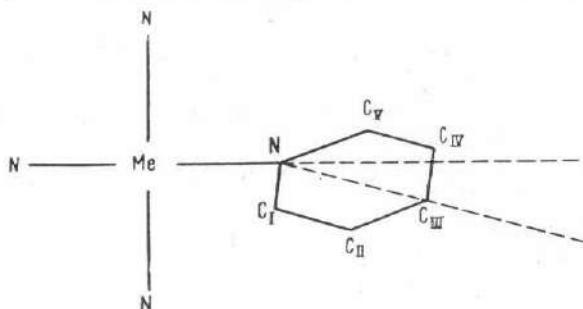
В приведенном выше рассуждении мы оперировали расстояниями $\text{Cl} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{C}$, игнорируя атомы водорода, поскольку положение



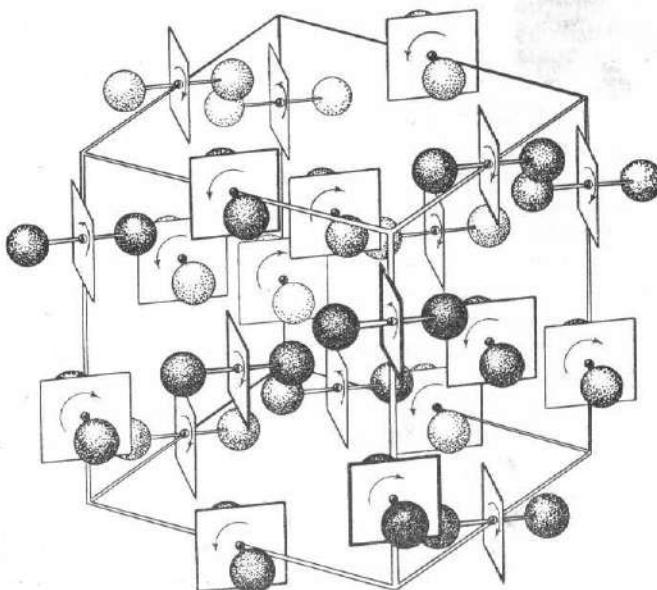
Фиг. 2. Конфигурация молекулы $\text{Me}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$)

а — молекула с «правым» поворотом пиридиновых колец; б — молекула с «левым» поворотом пиридиновых колец

последних не фиксируется на проекции, а о величине искажений углов между валентными связями C—C, N—C и C—H и величине искажений расстояний C—H в таком скатом комплексе судить априори почти невозможно. Однако, если принять модель с неискаженными валентными углами и с расстоянием C—H, равным 1,09 Å, то для расстояния между атомами водорода



Фиг. 3. Схема отклонения средней линии пиридинового кольца от линии связи Me—N



Фиг. 4. Элементарная ячейка структуры

и атомами хлора получается значение 2,77 Å, а для кратчайшего расстояния между атомом водорода и одним из атомов соседнего пиридинового кольца той же молекулы, т. е. для расстояния N—H получается значение 2,68 Å. Оба расстояния меньше сумм соответствующих межмолекулярных радиусов на одну и ту же величину — 0,2 Å. Это обстоятельство можно трактовать как свидетельство отсутствия заметных внутренних искажений в пиридиновых кольцах.

4. Кроме поворота плоскостей группы Ру на 45° вокруг направлений связей Ni—N, в комплексах имеются небольшие добавочные искажения. Из анализа проекций электронной плотности, построенных в процессе

исследования структуры, можно сделать заключение, что осевые линии колец N — C_{III} несколько отклонены от линий связи Ni — N на угол порядка 3—4° (фиг. 3). Наблюдаемый эффект можно также трактовать как результат колебательных (качательных) движений пиридиновых групп вокруг среднего положения, при котором осевая линия группы N — C_{III} совпадает с направлением связи Ni—N. В этом случае угол 3—4° соответствует среднему отклонению при колебаниях.

Таблица 1

Атом	Координаты атомов в структуре кристаллов Ni(NC ₆ H ₅) ₄ Cl ₂					
	в Å			в долях ребер ячейки		
	x	y	z	x	y	
Ni	0	0	4,25	0	0	0,250
Cl	1,69	-1,69	4,25	0,106	-0,106	0,250
N	1,00	1,00	5,69	0,063	0,063	0,334
C _I	1,53	0,31	6,77	0,096	0,019	0,398
C _{II}	2,23	1,01	7,77	0,140	0,063	0,456
C _{III}	2,41	2,41	7,65	0,152	0,152	0,450
C _{IV}	1,87	3,09	6,55	0,118	0,194	0,385
C _V	1,47	2,39	5,55	0,074	0,150	0,326
H _I	1,39	-0,77	6,86	0,067	-0,049	0,404
H _{II}	2,64	0,48	8,62	0,166	0,030	0,506
H _{III}	2,95	2,95	8,43	0,185	0,185	0,495
H _{IV}	2,01	4,17	6,46	0,127	0,262	0,380
H _V	0,75	2,92	4,70	0,047	0,184	0,276

5. Общий мотив расположения молекул в элементарной ячейке кристалла изображен на фиг. 4. На ячейку приходится восемь молекул: четыре с «правым» и четыре с «левым» поворотом групп Py. Все комплексы «лежат на боку» — их линии Cl — Me — Cl направлены горизонтально, параллельно той или другой диагонали основания ячейки.

Молекулы, расположенные друг над другом, чередуются как по своей ориентации в целом, так и по направлению поворотов пиридиновых групп. Координаты атомов комплекса, расположенного в точке 001/4, даны в табл. 1. При таком расположении атомы водорода, углерода и хлора разных молекул никогда не сближаются на расстояния, меньшие сумм межмолекулярных радиусов соответствующих атомов. К каждому атому хлора помимо атома или Ni или Co и четырех атомов водорода, принадлежащих к одной молекуле, примыкают еще шесть атомов водорода от четырех соседних молекул: два — на расстоянии 2,95 Å (непосредственный контакт), два — на расстоянии 3,55 Å и два — на расстоянии 4,20 Å. Координационный полиэдр атома хлора изображен на фиг. 5. Значения межатомных расстояний в нем даны в табл. 2. В процессе изучения строения кристалла была построена модель структуры из отдельных молекул, выполненных из плексигласа (фиг. 6). Несмотря на весьма сложную форму, молекулы упаковываются в структуре весьма плотно. Коэффициент упаковки равен 0,73.

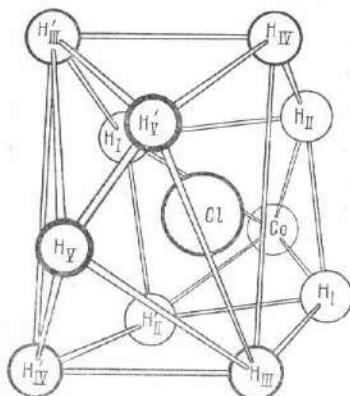
Таблица 2

Межатомные расстояния в координационном полиэдре атома хлора, в Å

$H_I - Cl = 2,75$	$H_{II} - H_{II} = 3,70$	$H_{II} - H_{IV} = 2,40$	$H_{III} - H_V = 2,50$
$H_{II} - Cl = 2,75$	$H_{II} - H_{IV} = 3,70$	$H_{II} - H_{III'} = 3,30$	$H_{III} - H_{V'} = 3,75$
$H_{III} - Cl = 2,95$			
$H_{IV} - Cl = 4,20$	$H_I - H_{III} = 3,10$	$H_{III} - H_{IV} = 5,80$	
$H_V - Cl = 3,55$	$H_I - H_{IV} = 4,95$	$H_{IV} - H_{III'} = 3,50$	$H_V - H_{V'} = 2,90$
$Co - Cl = 2,387$			

Атомы Co , Cl , H_I , H_{II} , H_{III} , H_{IV} принадлежат к одной молекуле; атомы $H_{III'}$, H_V , $H_{III'}$ и $H_{V'}$ — к одной пиридиновой группе.

При сборке модели обнаружилось, что комплексы, расположенные в верхнем и нижнем слоях модели, невозможно вынуть из упаковки: для этого пришлось бы изменить углы поворотов пиридиновых групп. Наоборот, комплексы, расположенные у поверхности модели сбоку, очень просто удаляются движением в горизонтальном направлении. Таким образом, строение кристалла очень хорошо объясняет наличие спайности, параллельной граням призмы $m\{100\}$. Становится понятной также игольчатая форма кристаллов: в процессе кристаллизации энергетически более выгодным является присоединение молекул к зародышу кристалла в направлении главной оси симметрии, поскольку при этом площадь соприкосновения молекул оказывается большей, чем при присоединении молекул в направлениях, перпендикулярных главной оси. То обстоятельство, что присоединение по вертикали идет, несмотря на необходимость предварительного поворота Ру-групп для внедрения в пустоты упаковки, доказывает наличие у пиридиновых групп свободных молекул $MePy_4Cl_2$ значительных вращательных колебаний отдельных звеньев.



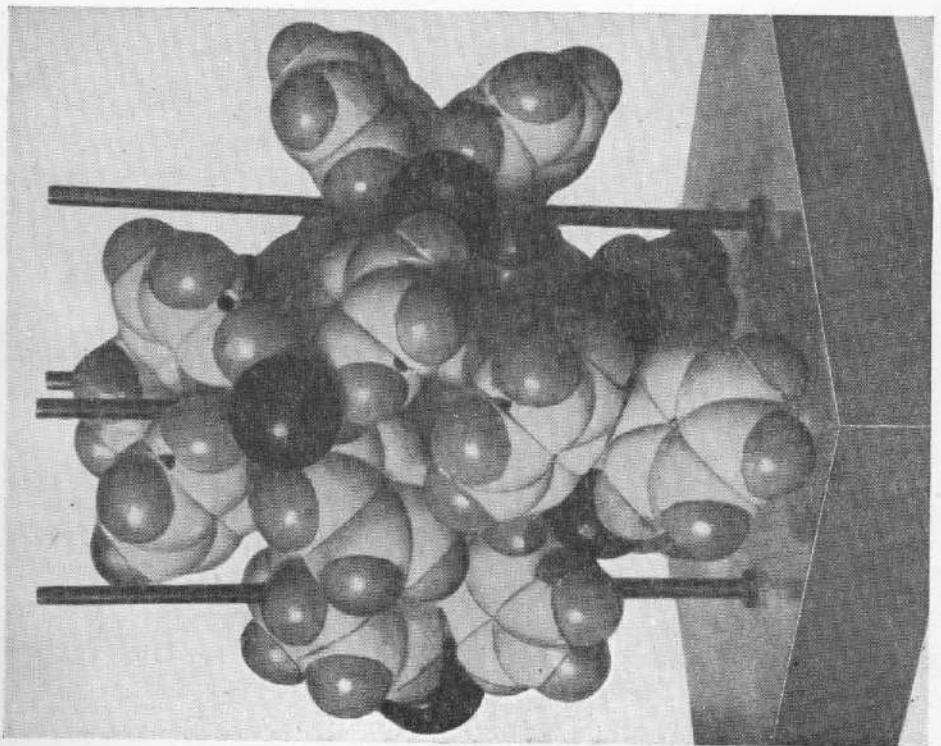
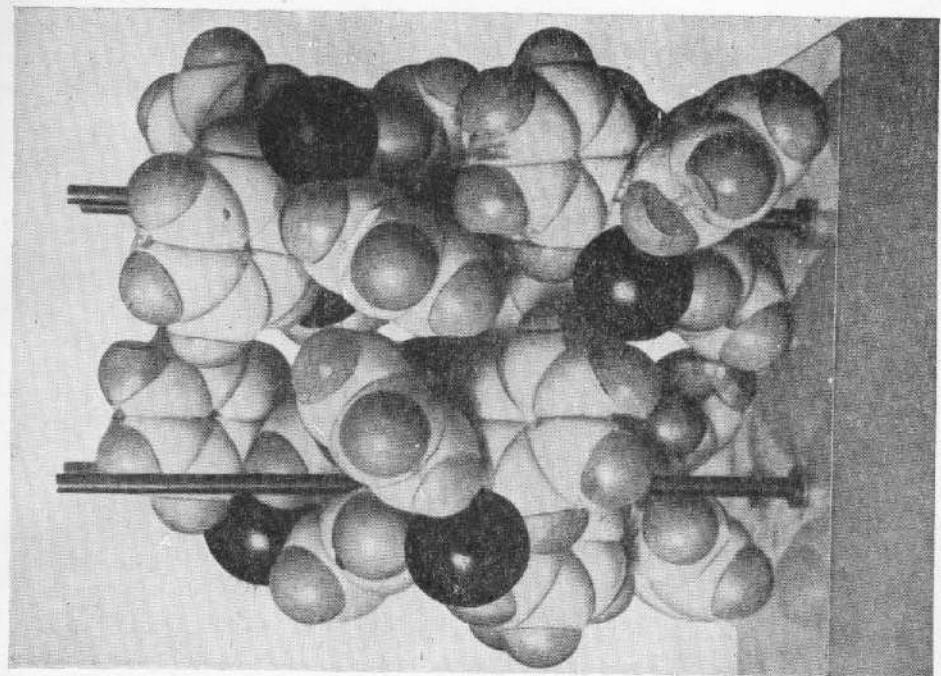
Фиг. 5. Координационный полиэдр атома хлора

При сборке модели обнаружилось, что комплексы, расположенные в верхнем и нижнем слоях модели, невозможно вынуть из упаковки: для этого пришлось бы изменить углы поворотов пиридиновых групп. Наоборот, комплексы, расположенные у поверхности модели сбоку, очень просто удаляются движением в горизонтальном направлении. Таким образом, строение кристалла очень хорошо объясняет наличие спайности, параллельной граням призмы $m\{100\}$. Становится понятной также игольчатая форма кристаллов: в процессе кристаллизации энергетически более выгодным является присоединение молекул к зародышу кристалла в направлении главной оси симметрии, поскольку при этом площадь соприкосновения молекул оказывается большей, чем при присоединении молекул в направлениях, перпендикулярных главной оси. То обстоятельство, что присоединение по вертикали идет, несмотря на необходимость предварительного поворота Ру-групп для внедрения в пустоты упаковки, доказывает наличие у пиридиновых групп свободных молекул $MePy_4Cl_2$ значительных вращательных колебаний отдельных звеньев.

II. ДЕТАЛИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основного объекта исследования был избран дихлоротетрапиридинникель, так как кобальтовое соединение оказалось менее устойчивым на воздухе, чем никелевое.

1. На основании гониометрических данных, сводка которых дана в табл. 3, кристаллы $Ni(NC_5H_5)_4Cl_2$ отнесены к дитетрагонально-дипирамидальному виду симметрии тетрагональной сингонии. Развиты простые формы: призма $m\{100\}$, дипирамиды $q\{101\}$ и $s\{112\}$. Отношение осей: $c : a = 1,0855$.



Фиг. 6. Фрагменты модели структуры



Таблица 3

Гониометрическое исследование кристаллов

№ грани	Обозначение	Символ	Координаты				Частота встреч, %
			φ _{избл}	φ _{набл}	φ _{раст}	φ _{раст}	
1	<i>m</i>	{ 010 }	90°00	00°00	—	—	100
2	<i>q</i>	{ 101 }	47°01	00°00	—	—	80
	<i>s</i>	{ 112 }	37°43	45°00			30
			<i>c : a = 1,0855</i>				

Кристаллы обладают хорошо выраженной спайностью по граням призмы *m* {100}. Внешний вид кристалла изображен на фиг. 1.

Кристаллооптическое исследование подтверждает принадлежность кристаллов к средней сингонии. Кристаллы оптически-одноосные, положительные. Показатели преломления: $N_g = 1,660$, $N_p = 1,621$.

Определение периодов идентичности в камере РКОП показало, что оси, выбранные при гониометрическом исследовании, удовлетворяют условиям Бравэ: ячейка с размерами

$$\begin{aligned} a &= 15,8 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ c &= 16,9 \pm 0,1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

является объемно-центрированной и содержит восемь молекул (376 атомов). Симметрия рентгенограмм качания подтверждает принадлежность кристаллов к дифракционному классу 4/mmm.

2. Дальнейшее исследование велось по трем рентгеногониометрическим снимкам пульевых слоевых линий при вращении вокруг направлений [001], [100] и [110]. Для съемки были тщательно отобраны обломки кристаллов с размерами, близкими по всем направлениям сечений, перпендикулярными осям вращения (примерно 0,2–0,3 мм)*. Рентгенограммы снимались на молибденовом излучении в камере фотографирования обратной решетки. Область отражений, обнаруживаемых на рентгенограммах, простиралась до углов ϑ порядка 27–30°. Первая из рентгенограмм содержала 116 отражений (из них 35 — независимых), вторая — 79, третья — 114. Оценка интенсивностей пятен производилась визуально при помощи марок покернения. При расчете структурных факторов учитывались кинематический и поляризационный множители.

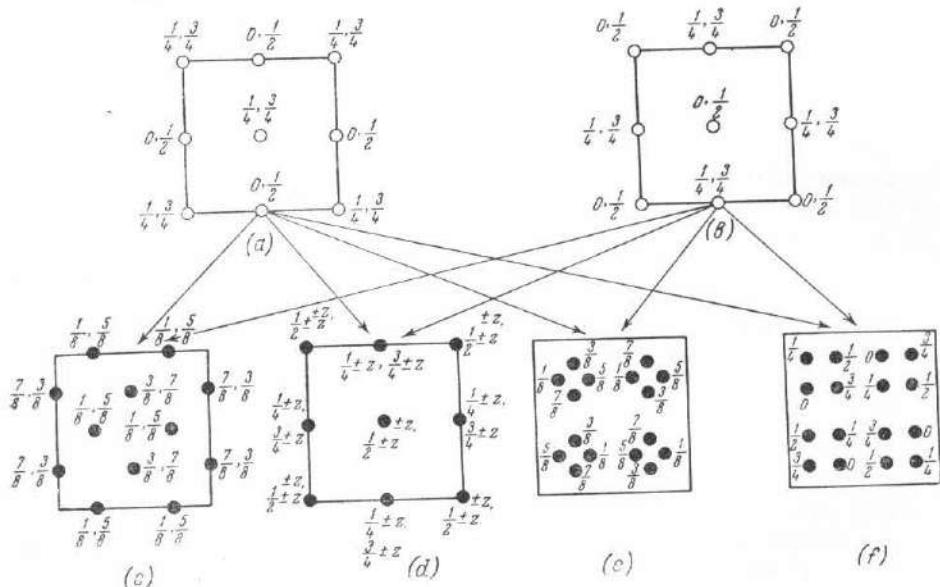
Правила погасаний однозначно определяют пространственную группу $D_{4h}^{20} = I4/acd$. Среди отражений *hko* присутствуют только такие, которые удовлетворяют условиям $h = 2n$ и $k = 2n$, среди *okl* только отражения, удовлетворяющие условиям $k = 2n$ и $l = 2n$, среди отражений *hhk* — только такие, для которых справедливы условия $l = 2n$ и $2h + l = 4n$.

3. Атомы никеля занимают, очевидно, одну из двух восьмикратных позиций, возможных в данной группе: (a) 001/4; 003/4; 01/20; 01/21/2 (+1/2 1/2 1/2); (b) 000; 001/2; 01/21/4; 01/23/4 (+1/2 1/2 1/2). Позиции (a) и (b) характеризуются одинаковым мотивом расположения точек

* Для предотвращения разрушения кристаллов они покрывались слоем органического быстро высыхающего лака. Окончательная юстировка кристаллов производилась при помощи лауреграмм.

(фиг. 7, (a) и (b)). Они, однако, не эквивалентны: точки (a) лежат на пересечении осей второго порядка (симметрия 222), точки (b) являются точками инверсии инверсионных осей 4.

Атомы хлора могут быть расположены лишь в шестнадцатикратных позициях. Таких позиций в рассматриваемой группе четыре (фиг. 7, (c), (d), (e), (f)). В сочетании с двумя возможностями в размещении атомов никеля мы получаем всего восемь вариантов. Анализируя их, нетрудно видеть, что в обоих случаях, соответствующих фиг. 7, (c), каждый атом



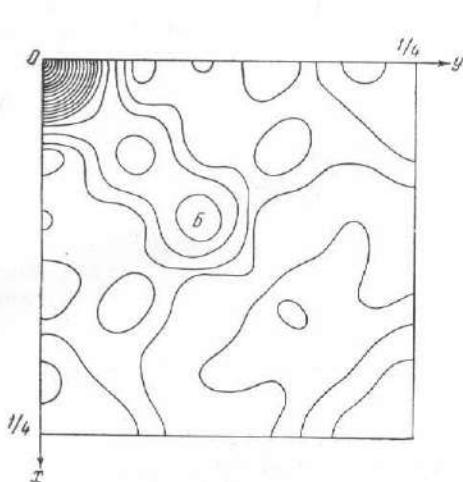
Фиг. 7. Восьми- и шестнадцатикратные позиции в пространственной группе D_{4h}^{20}
(a) и (b) — восьмикратные позиции — варианты расположения атомов Ni (Co); (c), (d), (e) и (f) — шестнадцатикратные позиции — варианты расположения атомов Cl

никеля должен быть окружен на равных расстояниях четырьмя атомами хлора. То же относится к вариантам (e) и к одному из двух вариантов (f) (атомы никеля в положении правильной системы точек (b)). При осуществлении любого из этих вариантов структура должна состоять из комплексных ионов NiPy_4^{++} и ионов Cl^- . Наоборот, оба варианта (d) и второй вариант (f) приводят к структуре с комплексами — молекулами NiPy_4Cl_2 , так как к каждому атому никеля непосредственно прилегают лишь два атома хлора с противоположных его сторон. В вариантах (d) связи $\text{Cl} - \text{Ni} - \text{Cl}$ расположены вдоль четверной оси симметрии, в варианте (f) — перпендикулярно ей, вдоль направления [110]. Заметим, что пространственные соображения не отвергают ни той, ни другой возможности. В частности, период с почти точно соответствует расстоянию, которое должно занять совокупность атомов: $\text{Ni} - \text{Cl}$, $\text{Cl} - \text{Ni} - \text{Cl}$, $\text{Cl} - \text{Ni}$ (полагая расстояние $\text{Ni} - \text{Cl} = 2,4 \text{ \AA}$ и расстояние $\text{Cl} - \text{Cl} = 3,6 \text{ \AA}$).

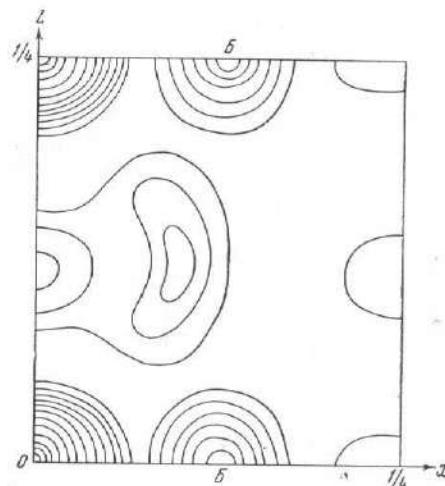
Таким образом, определение местонахождения атомов хлора должно было ответить на основной стереохимический вопрос, затрагиваемый данным исследованием, — вопрос о координационном числе атомов никеля в структуре кристаллов NiPy_4Cl_2 .

4. На фиг. 8 показаны результаты расчета проекции межатомной функции на плоскость (001). Наиболее высокие максимумы в точках 00,

$01/2, 1/20, 1/21/2$ соответствуют концам межатомных векторов $\text{Ni} - \text{Ni}$ (а также $\text{Cl} - \text{Cl}$, $\text{C} - \text{C}$ и $\text{N} - \text{N}$, поскольку на проекции периоды идентичности вдоль обеих осей сокращаются вдвое). Следующие по высоте максимумы B , расположенные в точках $x, 1/2 - x; 1/2 - x, x; 1/2 - x, 1/2 - x$, должны отвечать концам векторов $\text{Ni} - \text{Cl}$. Не исключено, однако, что все векторы $\text{Ni} - \text{Cl}$ располагаются параллельно оси Z и, следовательно, проектируются в точки $00, 01/2, 1/20, 1/21/2$. Таким образом, проекция позволяет решительно отбросить лишь варианты фиг. 7, (c) и (e).



Фиг. 8. Проекция междудатомной функции на плоскость (001)

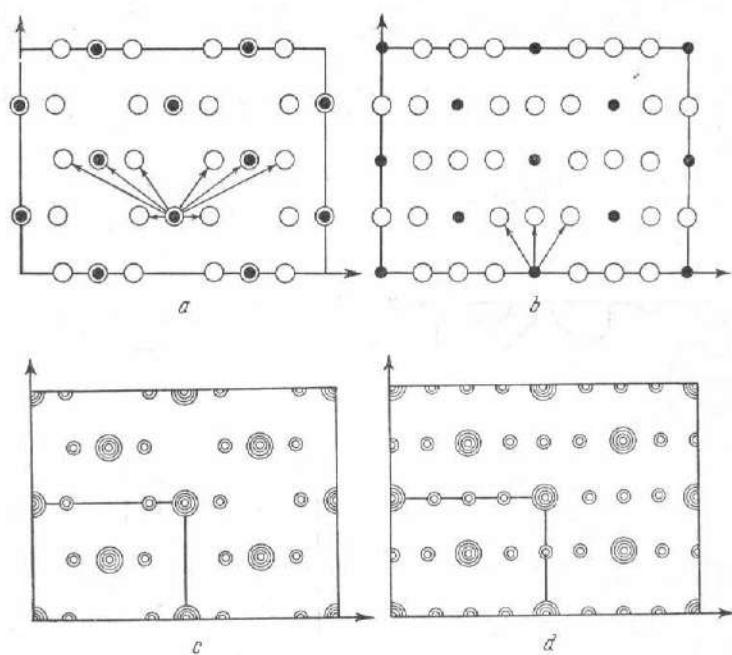


Фиг. 9. Проекция междудатомной функции на плоскость (100)

На фиг. 9 изображен результат расчета проекции междудатомной функции на плоскость (100). Как и в предыдущем случае, периоды вдоль обеих осей на проекции сокращаются вдвое. Максимум в вершине $01/4$ изображенного квадранта ячейки соответствует концу вектора $\text{Ni} - \text{Ni}$. Следующий по высоте максимум B расположен на горизонтальной оси X , а не на вертикальной оси Z . Это заставляет нас отвергнуть варианты фиг. 7, (d) и остановить свой выбор на двух вариантах фиг. 7, (f), т. е. на сочетании позиций (a) или (b) для атомов Ni и позиции (f) для атомов Cl . Вид проекции не позволяет предпочесть ни одну из этих двух возможностей. В обоих случаях на проекции должны существовать векторы $\text{Ni} - \text{Cl}$ с компонентами xO , и с компонентами $x1/2$.

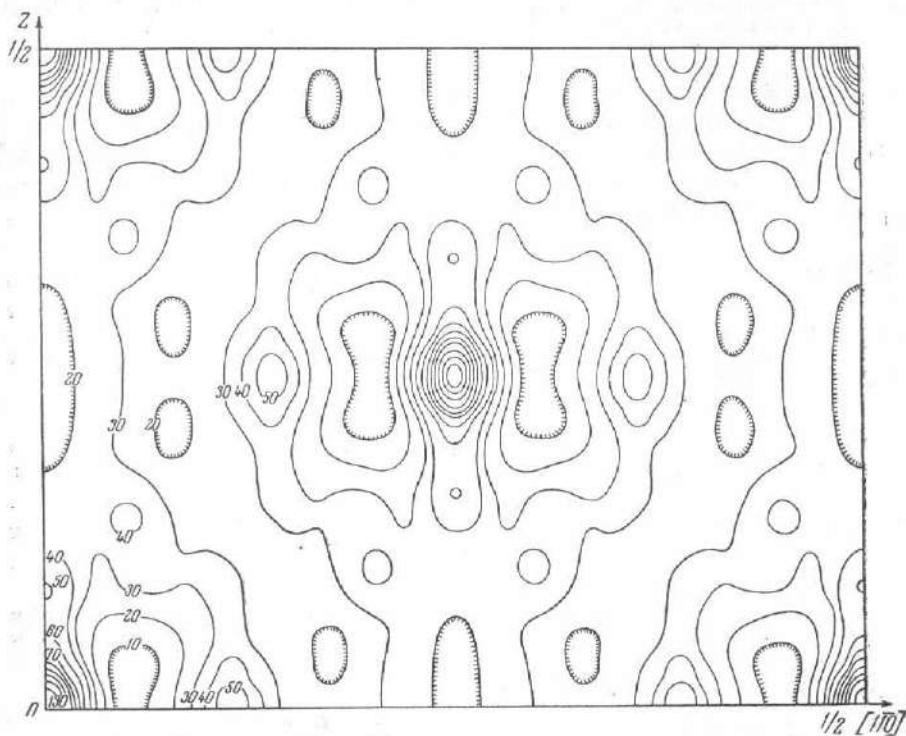
Окончательно вопрос о взаимном расположении атомов никеля и хлора решается на основании анализа проекции междудатомной функции на плоскость (110). На фиг. 10, a и b изображены в проекции на эту плоскость мотивы расположения атомов Ni и Cl в обоих рассматриваемых вариантах, а на фиг. 10, c и d — соответствующие им совокупности междудатомных векторов. На фиг. 11 дан результат расчета проекции междудатомной функции. Как нетрудно видеть, расположение наиболее мощных и вторых по мощности максимумов соответствует мотиву расположения точек фиг. 10, c.

Таким образом атомы никеля занимают следующую позицию: 8 : (a) $001/4; 003/4; 01/20; 01/21/2 (+1/2 1/21/2)$, а атомы хлора — позицию 16: (f) $xx1/4; x\bar{x}3/4; x1/2+x0; x1/2-x1/2; \bar{x}\bar{x}1/4; \bar{x}\bar{x}3/4; \bar{x}1/2-x0; \bar{x}1/2+x1/2 (+1/2 1/21/2)$, и, следовательно, каждый



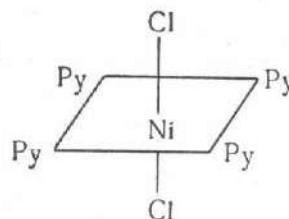
Фиг. 10. Проекции мотивов расположения атомов Ni и Cl

a и *b* — два варианта проекций структуры на плоскость (110); *c* и *d* — два варианта проекций совокупности межатомных векторов на плоскость (110)



Фиг. 11. Проекция межатомной функции на плоскость (110)

атом никеля имеет в качестве ближайших соседей по два атома хлора, расположенные на одной прямой по обе стороны атома никеля. NiPy₄Cl₂ в твердом состоянии содержит комплексы



причем связи Cl—Ni—Cl комплексов расположены в горизонтальной плоскости (перпендикулярно оси Z кристалла).

5. Координаты атомов углерода и азота были определены по проекции электронной плотности на плоскость (001). Знаки структурных амплитуд были рассчитаны по теоретической формуле, в которой учитывались лишь координаты атомов Ni и Cl. Расчет, проведенный на более поздней стадии исследования, показал, что привлечение всех атомов пиридиновых колец не меняет знаков амплитуд отражений: первая, первоначально построенная проекция оказалась окончательной.

Для получения электронной плотности в эл/Å³ значения структурных амплитуд, полученные из экспериментальных данных, были приведены к абсолютной шкале. Метод приведения, подробно обоснованный в другой статье [11], заключался в сопоставлении средних значений $|F_s(hkl)|$ с $|F_m(Ni, Cl)| = 8f_{Ni} + 16f_{Cl} \cos 2\pi h x_{Cl} \cdot \cos 2\pi k x_{Cl}$ — на второй стадии. В последнем выражении f_{Ni} и f_{Cl} брались по обычным табличным данным с введением температурной поправки в форме множителя $e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$. Для одновременного определения коэффициента приведения к абсолютной шкале K и константы B весь спектр отражений был разбит на три примерно равные группы, и усреднение $|F_s(hkl)|$ и $|F_m(Ni, Cl)|$ производилось по отражениям внутри каждой группы. Решение систем уравнений

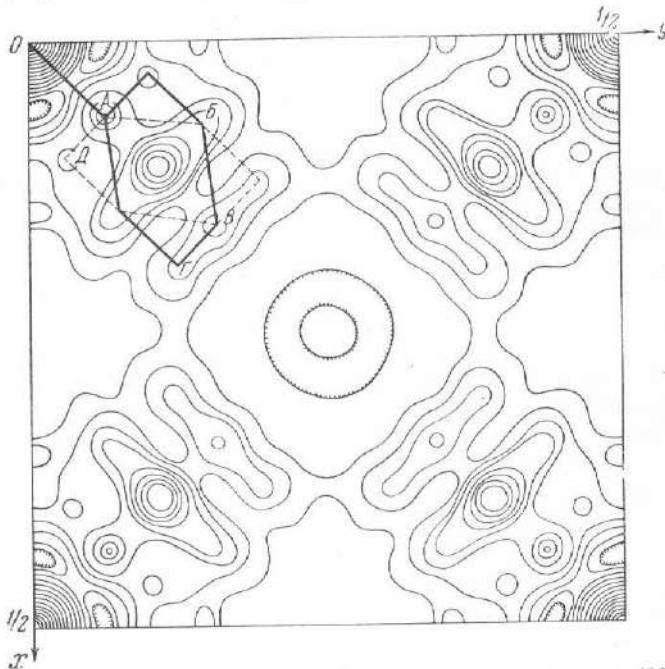
$$K|F_s(hkl)| = e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} F_m(Ni, Cl)$$

в трех возможных комбинациях дало по три довольно близких значения K и B . В качестве окончательных были взяты средние значения: на первой стадии $\bar{K}=0,316$; $\bar{B}=1,83$; на второй стадии $\bar{K}=0,320$; $\bar{B}=1,84$. На проекции электронной плотности на плоскость (001) (фиг. 12) четко выявляются атомы никеля и хлора и несколько более слабых максимумов, соответствующих атомам пиридиновых колец. Из расположения этих максимумов следует, что собственные плоскости пиридиновых групп располагаются не перпендикулярно к плоскости координационного квадрата



как можно было ожидать, а наклонены в одну и ту же сторону под углами 45—60°. На фиг. 13, *a* дано изображение комплекса вдоль связи Ni—Cl, на фиг. 13, *б* — в проекции вдоль направления, соответствующего оси *Z* кристалла.

На проекцию электронной плотности (фиг. 12) нанесены точки, в которые должны проектироваться атомы азота и углерода, в предположении, что пиридиновые кольца представляют собой правильные шести-



Фиг. 12. Проекция электронной плотности на плоскость (001)

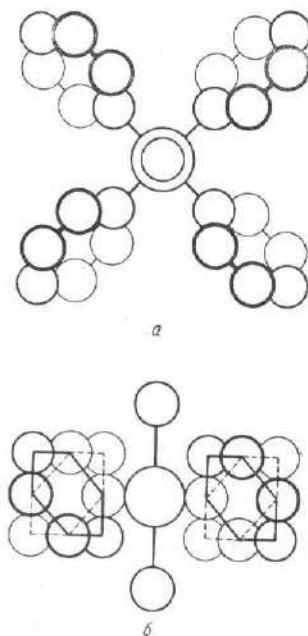
угольники со сторонами в 1,41 Å, и при условии, что атомы азота образуют правильный квадрат, атомы Ni, N, C_{II} в каждом кольце лежат на одной прямой, а кольца повернуты вокруг этих прямых на угол в 60° относительно плоскости квадрата NiN₄. Распределение электронной плотности в проекции удовлетворительно согласуется с расположением нанесенных точек. Самый высокий максимум *A* (16 эл/Å²) — результат точного наложения на проекции электронных облаков двух атомов азота. Следующие по высоте максимумы *B* (13,1 эл/Å²) соответствуют частично накладывающимся друг на друга атомам C_{II} и C_V двух проектирующихся друг на друга пиридиновых колец. Максимумы *B* (12,2 эл/Å²), которые должны изображать наложенные друг на друга атомы C_{III}, оказались несколько ниже по высоте и более размытыми, чем следовало ожидать. Это можно объяснить отклонением плоскостей колец от прямых Ni—N, вследствие чего атомы C_{III} смещаются с прямой [110] проекции (один — в одну, другой — в другую сторону). Наконец, наиболее слабые максимумы *Г* и *Д* (10,2 эл/Å² и 9,5 эл/Å²) обязаны своим существованием атомам C_I, C_{IV}, не накладывающимся друг на друга при проектировании (фиг. 13, *б*).

6. Для вынесения окончательного суждения о координатах атомов углерода и азота следовало учесть возможное искажающее влияние обрыва ряда Фурье на общее распределение электронной плотности в проекции.

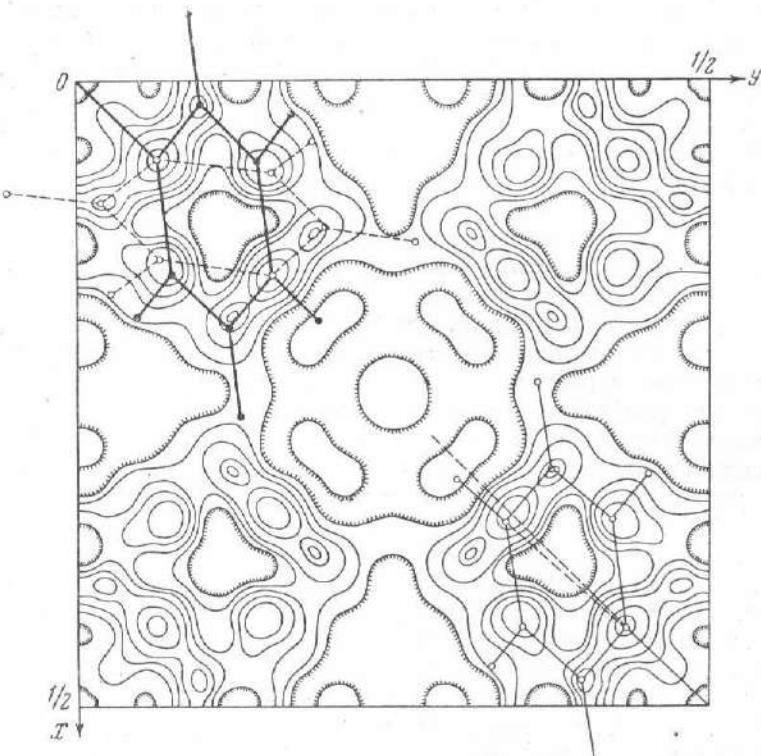
При работе на молибденовом излучении волны обрыва, возникающие вокруг атомов никеля, вообще говоря, не могут быть значительными. Однако в структурах рассматриваемого типа волны обрыва, малые по сравнению с высотами максимумов, соответствующих атомам с большими атомными номерами, могут оказаться сравнимыми с максимумами, обязанными наиболее легким атомам, следовательно, могут существенно исказить распределение плотности вокруг таких максимумов.

Поэтому для уточнения расположения пиридиновых колец был предпринят расчет электронной плотности «теоретической» структуры, содержащей лишь атомы Ni и Cl. Коэффициентами ряда Фурье являлись в этом случае структурные амплитуды, теоретически рассчитанные по координатам и атомным факторам атомов Ni и Cl, а число членов ряда равнялось числу отражений, учтенных при построении «экспериментальной» проекции электронной плотности. Такая «теоретическая проекция» должна, очевидно, содержать только максимумы, образуемые атомами никеля и хлора, а также все неравномерности распределения, связанные с обрывом ряда. Вычитание этого распределения из распределения плотности, полученного по опытным данным, дало «чистую» картину расположения легких атомов (искаженную лишь неравномерностями распределения, связанными с ошибками оценки интенсивностей отражений). Предварительно было произведено уточнение коэффициента приведения структурных амплитуд к абсолютной шкале K и константы температурной поправки B . Расчет производился по описанной выше схеме с той только разницей, что в $F_m(hkl)$ учитывались все атомы структуры. Окончательные значения K и B ($\bar{K} = 0,321$, $\bar{B} = 1,85$) внесли небольшую поправку в полученную ранее шкалу экспериментальных и теоретических значений структурных амплитуд.

Результат построения «разностной» проекции показан на фиг. 14. Полученное распределение подтверждает правильность общей трактовки первоначальной проекции электронной плотности. Однако вместе с тем расположение максимумов показывает, что угол наклона пиридиновых колец к плоскости квадрата NiN₄ еще меньше, чем предполагалось первоначально, а именно порядка 45° (см. верхнюю левую часть фиг. 14, на которой нанесены координаты атомов в предположении поворота колец на 45°). Кроме того, высота и форма максимума, соответствующего атомам C_{III}, а также смещение максимумов, соответствующих атомам C_{IV}, указывают на наличие изломов по линиям Ni—N—C_{III}. Угол отклонения, повидимому, лежит в пределах 3—5° (см. нижнюю правую часть фиг. 14). Следует также отметить, что распределение электронной плотности вокруг максимумов C и N удовлетворительно согласуется с предполагаемым расположением атомов водорода.



Фиг. 13. Проекция молекулы NiPy₄Cl₂
а — вдоль связи Ni—Cl; б — вдоль направления, соответствующего оси Z кристалла



Фиг. 14. «Разностная» проекция электронной плотности на плоскость (001). Проекция, построенная на основе ряда Фурье с коэффициентами $(F_\phi(hkl)) - (F_m(\text{Ni}, \text{Cl}))$

7. Дополнительным критерием правильности расшифровки структуры послужил расчет величины

$$R = \frac{\sum_{hkl} \| |F_\phi(hkl)| - |F_m(hkl)| \|}{\sum_{hkl} |F_\phi(hkl)|}$$

характеризующей среднюю сходимость значений структурных амплитуд, рассчитанных теоретически и полученных из экспериментальных данных. Расчет был произведен три раза на разных стадиях исследования. В первый раз — при исходном предположении о перпендикулярности собственных плоскостей пиридиновых колец к плоскости квадрата NiN_4 ; во второй — в предположении, что плоскости пиридиновых колец образуют углы в 60° с плоскостью NiN_4 ; и на конечной стадии — при углах поворота колец в 45° .

Такого рода критерий правильности решения структуры, широко применяемый в последнее время различными, главным образом иностранными авторами, может служить лишь относительным показателем совершенства получаемых результатов при сопоставлении разных вариантов структуры. Сопоставление же результатов, полученных при исследовании разных структур, возможно, повидимому, только при исследовании родственных

структур и при строго одинаковом подходе к самому расчету величины R . В данном случае суммирование производилось по всем ненулевым отражениям в двух вариантах: без учета четырех более ярких отражений 200, 220, 400 и 440, сильно ослабленных по сравнению с теоретическими данными вследствие вторичной экстинкции (R_1), и с учетом этих отражений (R_2).

Последовательно были получены следующие значения:

$$\begin{array}{ll} R'_1 = 0,225 & R'_2 = 0,296 \\ R''_1 = 0,185 & R''_2 = 0,204 \\ R'''_1 = 0,175 & R'''_2 = 0,197, \end{array}$$

что указывает на правильность уменьшения угла поворота пиридиновых колец (до 45°), произведенного по данным «разностной» проекции.

8. Для уточнения координат атомов азота и хлора, т. е. по существу расстояний между атомами Ni и его аддентами в комплексе, был применен метод непосредственного дифференцирования одномерного ряда. Путем перехода к новой координатной системе с осями X' и Y' , направленными по [110] и [110], распределение электронной плотности вдоль диагонали [110] проекции (001) может быть представлено в виде ряда

$$\sigma(x') = \sum_{h'} A_{h'} \cos 2\pi h' x',$$

где

$$A_{h'} = \sum_{k'} F_{h'k'},$$

а

$$h' = h + k \quad \text{и} \quad k' = h - k.$$

В максимуме электронной плотности производная $\frac{\partial \sigma}{\partial x'}$ равна нулю, поэтому расчет ряда $\frac{\partial \sigma}{\partial x'} = - \sum_{h'} h' A_{h'} \sin 2\pi h' x'$ в нескольких точках, лежащих вблизи максимума, и последующая интерполяция позволяют найти координату x' максимума с большой степенью точности.

Таким путем для расстояния Ni—Cl было получено значение, равное 2,422 kX, а для координаты x' атома азота — значение, равное 1,399 kX. Полагая, что координационный квадрат



не искажается в прямоугольник, т. е. считая связи Ni—N направленными под углом 45° к оси Z, получаем для расстояния Ni—N значение 1,93 kX. Однако эти значения нуждаются в дальнейшем исправлении.

Координаты максимумов проекции могут быть смешены вследствие трех причин: 1) искажающего влияния соседних максимумов проекции (частичного наложения максимумов); 2) искажающего влияния волны обрыва; 3) ошибок в определении электронной плотности, связанных с неточностью экспериментальных данных (визуальная оценка интенсивности, неучет поглощения, экстинкция).

Смещения, связанные с первыми двумя причинами, могут быть учтены по методу, предложенному Бусом [12]. Можно также исключить влияние экстинкции, заменив в ряде Фурье экспериментальные значения $|F_o(hkl)|$ нескольких самых ярких отражений, явно значительно искаженных вследствие экстинкции, теоретическими значениями $|F_m(hkl)|$. В рассматриваемом случае таких отражений было только четыре со сравнительно небольшими индексами 200, 220, 400 и 440. Замена $|F_o(hkl)|$ на $|F_m(hkl)|$ для этих отражений привела к уменьшению x'_{Cl} на 0,004 кХ, а x'_N на 0,03 кХ.

Для выяснения степени искажающего влияния волн обрыва и соседних максимумов электронной плотности тем же методом непосредственного дифференцирования был произведен расчет координат максимумов Cl и N «теоретической» проекции электронной плотности, т. е. проекции, для расчета которой исходными данными были теоретические значения $|F_m(hkl)|$. В качестве исходных параметров атомов Cl и N были приняты значения 2,418 кХ и 1,37 кХ соответственно, а для атомов углерода — значения, получающиеся при повороте колец на 45°. Дифференцирование дало для координаты x' атома Cl значение 2,449 кХ, т. е. смещение на 0,031 кХ.

Кроме того, была построена «теоретическая» проекция, учитывающая расположение только атомов Ni и Cl. В этом случае было получено значение $x'_{Cl} = 2,445$ кХ, т. е. смещение 0,027 кХ.

Из сопоставления этих чисел очевидно, что основной причиной смещения максимума, отвечающего атому хлора, является обрыв ряда Фурье, влияние же соседних атомов ничтожно (смещение в 0,004 кХ). Это вполне естественно, поскольку максимум атома Cl расположен на проекции почти посередине между примерно равными по мощности максимумами, отвечающими атомам N и C_{II} (на расстоянии 1,02 кХ от атома N и 0,9 кХ от атома C_{II}).

Поскольку в общем величина смещения максимума x'_{Cl} на «теоретической» проекции невелика, можно считать, что такому же смещению подвержен и максимум, полученный на «экспериментальной» проекции. Следовательно, значение 2,418 кХ, полученное из проекции, построенной по экспериментальным данным, надо уменьшить на 0,031 кХ и в качестве окончательного значения x'_{Cl} принять 2,387 кХ. Координата x'_N на «теоретической» проекции оказалась равной 1,465 кХ. Таким образом, максимум, отвечающий атому азота, оказался смещенным на целых 0,205 кХ.

Очевидной причиной этого смещения является влияние мощного максимума в начале координат (атом никеля). Вместе с тем, при столь большом смещении нельзя считать правильным автоматический перенос его на проекцию, построенную по экспериментальным данным; величина смещения при расстоянии от максимума в начале координат в 1,37 кХ и в 1,57 кХ не обязана быть одинаковой. Поэтому для окончательной оценки координаты x' атома азота была использована «разностная» проекция, — $\rho_a - \rho_{(Ni, Cl)}$, максимумы которой свободны от искажающего влияния как волн обрыва, так и мощных максимумов Ni и Cl. Эта проекция дает для x'_N значение 1,41 кХ, т. е. смещение на 0,04 кХ по сравнению с исходным значением.

9. После исключения искажающего влияния экстинкции, обрыва ряда и наложения максимумов, соответствующих атомам, проектирующихся на близких друг от друга расстояниях, на точности определения координат атомов N и Cl могут сказываться лишь случайные ошибки в оцен-

ко интенсивности отражений и неучет поглощения рентгеновских лучей в кристалле. Вероятную погрешность в координатах атомов, связанные с этими источниками ошибок, можно оценить по способу, предложенному А. И. Китайгородским и Т. Л. Хопяновой [13]. Для этого, с одной стороны, определяется значение производной $\frac{\partial \sigma}{\partial x'}$ для ряда точек, лежащих вблизи максимума, и строится кривая $\frac{\partial \sigma}{\partial x'} = f(x')$ (фиг. 15), с другой стороны, оценивается вероятная ошибка в определении производной $\Delta \frac{\partial \sigma}{\partial x'}$ для точки, соответствующей пайденному положению атома. Последняя определяется формулой

$$\Delta \frac{\partial \sigma}{\partial x'} = - \sum_{h'=0}^{K'} h' \Delta A_{h'} \sin 2\pi h' x',$$

в которую в качестве $\Delta A_{h'}$ можно подставить $\sum_{k'=1}^{K'} |F_s(h'k')| - |F_m(h'k')|$, поскольку $A_{h'} = \sum_{k'=1}^{K'} F_s(h'k')$.

Полагая, что значение $\Delta \frac{\partial \sigma}{\partial x'}$ почти одинаково для всех точек, расположенных вблизи рассматриваемого максимума, можно на графике фиг. 15 очертить область, внутри которой может лежать кривая $\frac{\partial \sigma}{\partial x'}$, соответствующая правильному значению интенсивности отражений. Половина этой области и определяет возможную погрешность оценки координаты x' максимума. Аналитически $\Delta x'$ — разность значений x' в максимуме и в точке, удовлетворяющей условию:

$$\Delta \frac{\partial \sigma}{\partial x'} = \frac{\partial \sigma}{\partial x'}.$$

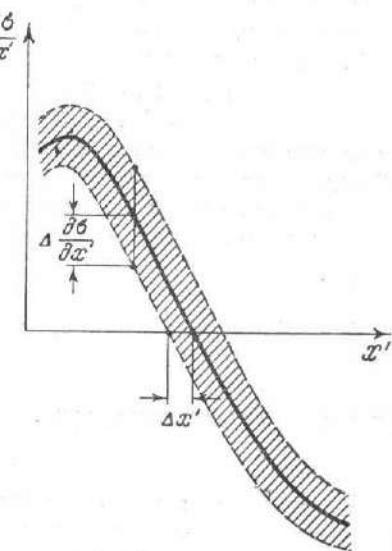
Такого рода расчет, произведенный для атомов хлора и азота, дал следующие результаты: $\Delta x'_{\text{Cl}} = 0,003 \text{ kX}$; $\Delta x'_{\text{N}} = 0,014 \text{ kX}$.

При расчете разности $|F_s(hkl)| - |F_m(hkl)|$ отражений 200, 220, 400 и 440 были приняты равными нулю, т. е. были отнесены целиком за счет экстинкции. Если эти разности принять во внимание, т. е. считать их неучтеными ранее источниками ошибок, то для вероятных ошибок получаются значения $\Delta x'_{\text{Cl}} = 0,011 \text{ kX}$; $\Delta x'_{\text{N}} = 0,100 \text{ kX}$. Поскольку в действительности большое различие в F_s и F_m указанных отражений нужно отнести в основном за счет экстинкции и лишь частично за счет обычного поглощения или ошибок оценки интенсивности, реальные погрешности можно оценить для атома хлора в 0,005 kX, для атома азота — в 0,02—0,05 kX (для расстояния Ni—N, следовательно, в 0,03—0,07 kX).

Итак, окончательно получаем

$$\text{Ni} - \text{Cl} = 2,387 \pm 0,005 \text{ kX};$$

$$\text{Ni} - \text{N} = 2,00 \pm 0,05 \text{ kX}.$$



Фиг. 15. Кривая $\frac{\partial \sigma}{\partial x'} = f(x')$ и область вероятной погрешности $\frac{\Delta \partial \sigma}{\partial x'}$

ВЫВОДЫ

1. Кристаллы комплексных соединений $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{NC}_5\text{N}_5)_4\text{Cl}_2$ изоморфны. Они принадлежат к дитетрагональнододекагональному виду симметрии. Пространственная группа $D_{4h}^{20} = 14/acd$. Элементарные ячейки с параметрами

$$\begin{aligned}a_{\text{Ni}} &= 15,9 \pm 0,05 \text{ \AA} \\c_{\text{Ni}} &= 17,0 \pm 0,05 \text{ \AA}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}a_{\text{Co}} &= 16,0 \pm 0,05 \text{ \AA} \\c_{\text{Co}} &= 17,1 \pm 0,05 \text{ \AA}\end{aligned}$$

содержат по восемь молекул.

2. Атомы хлора в обоих соединениях входят во внутреннюю сферу комплексообразующего атома. Структура построена из октаэдрических комплексов-молекул транс- MePy_4Cl_2 .

3. Межатомные расстояния в молекулах:

$$\begin{aligned}\text{Ni} - \text{Cl} &= 2,387 \text{ kX}, & \text{Co} - \text{Cl} &= 2,32 \text{ kX}, \\\text{Ni} - \text{N} &= 2,00 \text{ kX}, & \text{Co} - \text{N} &= 1,99 \text{ kX},\end{aligned}$$

что свидетельствует о ковалентном характере сил связи между комплексообразующим атомом и всеми его аддендами.

Анализ точности расчета расстояний $\text{Ni} - \text{Cl}$ и $\text{Ni} - \text{N}$ дал следующие значения вероятной погрешности:

$$\begin{aligned}\text{Ni} - \text{Cl} &= 0,005 \text{ kX} \\ \text{Ni} - \text{N} &= 0,05 \text{ kX}.\end{aligned}$$

4. Собственные плоскости пиридиновых колец повернуты по отношению к плоскости квадрата $\text{N} - \text{Ni} - \text{N}$ на $44-46^\circ$.

Расстояния между атомами углерода в кольцах приблизительно такие же, как в структурах органических соединений.

Расстояния между ближайшими атомами углерода соседних колец одного комплекса, а также между ближайшими атомами углерода и атомами хлора одного комплекса значительно меньше суммы межмолекулярных радиусов (приблизительно на 0,35 kX), что свидетельствует о наличии значительных сил отталкивания в комплексах и легкости отделения ионов хлора в растворе.

5. Общий мотив расположения молекул в элементарной ячейке, изображенный на фиг. 4 и 5, хорошо согласуется с особенностями внешней формы кристалла и наличием плоскостей спайности, параллельных граням призмы $m\{100\}$.

Поступило в редакцию
18 октября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Cox, W. Wardlaw, K. C. Webster. J. Chem. Soc., London, 1935, 1475.
2. H. Brasseur, A. de Rassenfosse. Bull. Soc. France. Mineral, 1938, 61, 129.
3. Lambot. Bull. Roy. Soc. Sci., Liege, 1943, 12, 522.
4. L. E. Crodycka. R. E. Rundle. Acta Cryst., 1953, 6, 487.
5. Г. С. Жданов и З. В. Звоцкова. Успехи химии, 1953, 12, 3.
6. H. M. Powell. A. F. Willis. J. Chem. Soc., London, 1935, 359.
7. R. V. G. Ewens. M. W. Lister. Trans. Farad. Soc., 1939, 35, 681.
8. J. Ladell, B. Post. J. Fankuchen. Acta Cryst., 1952, 5, 795.
9. М. А. Порай-Кошиц. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 10, 270.
10. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М., Госхимиздат, 1945, стр. 90.
11. М. А. Порай-Кошиц. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1953, вып. 9, 313.
12. A. D. Booth. Nature, 1945, 156, 51.
13. А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков. ЖФХ, 1953, 27, 1479.