

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ 8-СТИРИЛ- И АЛЛИЛТИОХИНОЛИНОВ С CuCl_2

П.А. Слепухин, Д.Г. Ким, В.Н. Чарушин

Получены комплексы CuCl_2 с 8-аллилтиохинолином и 8-стирилтиохинолином. Методом РСА установлено, что в комплексообразовании принимают участие атомы азота и серы.

Ключевые слова: 8-аллилтиохинолин, 8-стирилтиохинолин, CuCl_2 , комплексообразование, РСА.

Введение

8-Меркаптохинолин (8-хинолинтиол) и его производные привлекают внимание исследователей как лиганды, способные к образованию хелатных комплексов и обладающие интересными окислительно-восстановительными свойствами. В настоящее время в Кембриджской базе структурных данных [1] зарегистрировано порядка 30 структур комплексных соединений Cu(I) , Cu(II) с 8-меркаптохинолином [2] и его производными [3, 4]. При этом наблюдается некоторая конкуренция координации рассматриваемого лиганда и противоионов комплексообразователя. Вместе с тем, структурная информация о влиянии противоионов на конфигурацию комплексов данного класса лигандов весьма фрагментарна. **Целью** данной работы является исследование особенностей комплексообразования *цис*-8-стирилтиохинолина и 8-аллилтиохинолина с CuCl_2 .

Обсуждение результатов

Взаимодействием *цис*-8-стирилтиохинолина и 8-аллилтиохинолина с хлоридом меди (II) в этаноле получены *цис*-8-стирилтиохинолиндихлоромедь (1) и 8-аллилтиохинолиндихлоромедь (2). Комплексы 1 и 2 кристаллизуются из реакционного раствора. По результатам РСА, комплексы 1 и 2 имеют состав $(\text{CuCl}_2 \cdot \text{L})_2$ (рис. 1, 2). Молекулы сформированы димерами, которые располагаются в частных позициях в центре инверсии. В комплексообразовании принимают участие атомы серы и азота гетероцикла. Атомы серы располагаются в вершине тригональной пирамиды, алкенильные фрагменты выведены из плоскости хелатного цикла и в связывании с атомом металла участия не принимают. Атомы хлора оказываются ковалентно связанными с атомами меди и принимают участие в построении мостикового димера, достраивая координационную сферу меди до обычной для таких соединений искаженной квадратнопирамидальной. Рассматривая конфигурацию координационного узла в плоскости гетероцикла, можно отметить, что для соединения 1 мостиковым является атом хлора в *цис*-позиции к атому серы, в то время как в комплексе 2 – в *цис*-позиции к атому азота хинолина. Изменение конфигурации мостиковых атомов можно связать с пространственным влиянием объемного стирильного заместителя. В узле наблюдается асимметрия длин связи $\text{Cu}-\text{Cl}$. Связь $\text{Cu}-\text{Cl}$, не участвующая в образовании мостикового контакта, оказывается короче мостиковой (на 0,030 Å для соединения 1, на 0,018 для соединения 2). Различия длин мостиковой и одинарной связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ находятся в хорошем согласии с асимметрией длин связи при мостиковом атоме хлора, когда сближение с соседним атомом меди вызывает смещение электронной плотности и увеличение длины исходной связи $\text{Cu}-\text{Cl}$. Так, расстояние до вершины пирамиды $\text{Cu}-\text{Cl}$ в соединении 1 составляет 2,65 Å, в то время как для соединения 2 существенно больше (2,84 Å), т. е. координация для этого соединения, скорее всего, осуществляется по типу укороченного межмолекулярного контакта, а не полноценной химической связи. Этот факт находит отражение, в частности, в сильных различиях окраски рассматриваемых соединений.

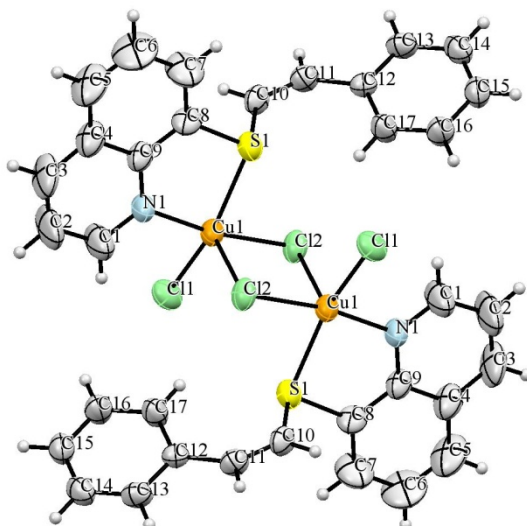


Рис. 1. Комплекс *цис*-8-стирилтиохинолиндихлоромедь

Длины связей и валентные углы органического лиганда в обоих случаях близки к обычным (табл. 2, 3). В молекулярной упаковке комплексов наблюдается склонность к образованию «стопок», тем не менее, в обоих случаях она достаточно рыхлая, а взаимное расположение π -систем гетероцикла и алкенильных заместителей указывает на отсутствие ярко выраженных межмолекулярных π - π контактов.

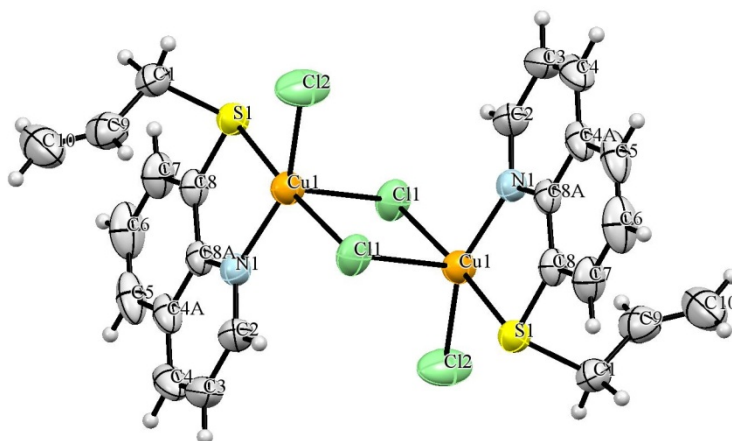


Рис. 2. Комплекс 8-аллилтиохинолиндихлоромедь

Экспериментальная часть

Общая методика получения комплексов: к раствору 0,001 моль 8-алкенилтиохинолина [5, 6] в 5 мл этанола добавляют раствор 0,001 моль дигидрата CuCl_2 в 5 мл этанола. Через 24 ч отфильтровывают выпавшие кристаллы и сушат на воздухе.

Ди- μ -хлоро-бис-(*цис*-8-(стирилтио)хинолиндихлоромедь) (1). Темно-синие призматические кристаллы. Выход 87 %, $t_{\text{пл}} = 148\text{--}150$ °C (с разл.)

Ди- μ -хлоро-бис-(8-(аллилтио)хинолиндихлоромедь) (2). Зеленые призматические кристаллы. Выход 84 %, $t_{\text{пл}} = 129\text{--}130$ °C (с разл.).

РСА образцов проведен на автоматическом четырехкружном монокристалльном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S по стандартной процедуре (MoK α -излучение, $T = 295(2)$ K, ω -сканирование, шаг сканирования 1°) с использованием пакета программ CrysAlis [7, 8]. Для РСА соединения 1 использовался обломок призматического темно-синего кристалла размером 0,17×0,12×0,07 мм, соединения 2 – обломок призматического зеленого кристалла размером

Краткие сообщения

0,21×0,12×0,06 мм. Поправка на поглощение введена аналитически по модели многогранного кристалла [9].

Структуры решались и уточнялись с использованием пакета программ SHELX [10]. Позиции неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода добавлены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Основные параметры структурных экспериментов приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы – в табл. 2, 3.

Таблица 1

Основные параметры структурных экспериментов

Параметр	1	2
Брутто-формула	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₂ S ₂	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₄ Cu ₂ N ₂ S ₂
Молекулярная масса	795,57	336,73
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Элементарная ячейка	–	–
a, Å	9,1109(8)	7,1796(9)
b, Å	17,6883(18)	10,4594(13)
c, Å	10,5805(15)	18,168(2)
β, град	97,188(9)	96,494(10)
Объем (Å ³), Z	1691,7(3), 2	1355,5(3), 2
Плотность (расч.), г/см ³	1,562	1,650
F(000)	804	680
μ, мм ⁻¹	1,724	2,134
Собрано отражений	8253	7328
Независимых отражений	3399 (R _{int} = 0,0354)	2740 (R _{int} = 0,0260)
Интервал сканирования по θ	3,01° < θ < 26,38°	2,86° < θ < 26,38°
Полнота сканирования для θ _{max}	97,9 %	99,1 %
S	1,002	1,008
R ₁ [I > 2σ(I)]	0,0316	0,0283
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0446	0,0512

Таблица 2

Избранные длины связей и валентные углы для соединения 1

Связь	Длина, Å	Угол	Град.
Cu(1)–N(1)	2,003(2)	Cu(1)–Cl(2)–Cu(1)#1	87,44(2)
Cu(1)–Cl(1)	2,2334(8)	N(1)–Cu(1)–Cl(1)	94,87(7)
Cu(1)–Cl(2)	2,2639(8)	N(1)–Cu(1)–Cl(2)	171,16(7)
Cu(1)–S(1)	2,3781(7)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	92,61(3)
Cu(1)–Cl(2)#1	2,6514(8)	Cl(1)–Cu(1)–S(1)	161,25(3)
S(1)–C(10)	1,760(3)	Cl(2)–Cu(1)–S(1)	87,79(3)
S(1)–C(8)	1,772(3)	N(1)–Cu(1)–S(1)	83,61(7)
C(11)–C(10)	1,322(3)	C(10)–S(1)–Cu(1)	108,03(9)
C(11)–C(12)	1,462(3)	C(10)–C(11)–C(12)	133,1(2)

Примечание. Преобразования симметрии: #1 –x+1, –y, –z+1.

Таблица 3

Избранные длины связей и валентные углы для соединения 2

Связь	Длина, Å	Угол	Град.
Cu(1)–N(1)	2,0198(18)	N(1)–Cu(1)–Cl(2)	157,91(6)
Cu(1)–Cl(2)	2,2391(8)	N(1)–Cu(1)–Cl(1)	96,16(6)
Cu(1)–Cl(1)	2,2579(7)	Cl(2)–Cu(1)–Cl(1)	94,57(3)
Cu(1)–S(1)	2,3206(7)	N(1)–Cu(1)–S(1)	84,99(6)
S(1)–C(1)	1,823(3)	Cl(2)–Cu(1)–S(1)	86,81(3)
S(1)–C(8)	1,764(2)	C(1)–S(1)–Cu(1)	107,28(9)
C(9)–C(1)	1,468(3)	C(8)–S(1)–C(1)	100,69(11)
C(10)–C(9)	1,296(4)	C(10)–C(9)–C(1)	123,8(3)

Полная кристаллографическая информация в виде cif-файлов соединений зарегистрирована в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 985990–985991. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

Заключение

Комплексообразования 8-стирилтиохолина и 8-аллилтиохолина с CuCl_2 протекают с образованием хелатных соединений с мостиковыми атомами хлора. Конфигурация мостиковых атомов и связанные с этим свойства зависят от структуры используемого органического лиганда.

Литература

1. Cambridge Structural Database, version 5.34, 2012.
2. Zhang, Guo-Hong. Synthesis, Structure and optical properties of cupro-8-thioquinoline coordination polymer, $[\text{Cu}^I(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})]_n$ / Zhang Guo-Hong, Wang Ping, Guo Hong-You // Chinese Journal of Chemistry – 2003. – V. 21. – P. 40–43.
3. Su, Cheng-Yong. The copper(I)/copper(II) transition in complexes with 8-alkylthioquinoline based multidentate ligands / Cheng-Yong Su, Sen Liao, Matthias Wanner et al. // Dalton Trans. – 2003. – P. 189–202.
4. Su, Cheng-Yong. Synthesis and Crystal Structure of the Tetranuclear Copper(I) Complex $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{MPTQ})_2]$ with a N,S,N'-Tridentate Ligand (MPTQ=8-((2-Pyridylmethyl)thio)quinoline) / Cheng-Yong Su, Bei-Sheng Kang, Jie Sun // Chem. Lett. – 1997. – V. 26, no. 6. – P. 821–822.
5. Синтез и строение S-алкенильных производных 8-хиолинтиола / Д.Г. Ким, Р.М. Арсламбеков, Ю.О. Субботина и др. // Химия гетероциклических соединений. – 1999. – № 11. – С. 1519–1522.
6. Ким, Д.Г. Галогенизация 8-аллилтиохолина / Д.Г. Ким // Химия гетероциклических соединений. – 1997. – № 8. – С. 1133–1135.
7. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
8. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
9. Clark, R.C. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals / R.C. Clark, J.S. Reid // Acta Crystallogr. – 1995. – V. A51. – P. 887–897.
10. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – V. A64. – P. 112–122.

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru.

Чарушин Валерий Николаевич – доктор химических наук, академик РАН, профессор, директор института, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: charushin@ios.uran.ru.

Поступила в редакцию 7 апреля 2014 г.

STRUCTURAL STUDY OF COMPLEXES 8-STYRYL- AND ALLYLTHIOQUINOLINES WITH CuCl_2

P.A. Slepukhin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, slepukhin@ios.uran.ru

D.G. Kim, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru

V.N. Charushin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, charushin@ios.uran.ru

The complexes of 8-allyl- and 8-styrylthioquinolines with CuCl_2 were synthesized. It has been established by XRD analysis that nitrogen and sulfur atoms participate in complex formation.

Keywords: 8-allylthioquinoline, 8-styrylthioquinoline, CuCl_2 , complex formation, X-ray analysis.

References

1. Cambridge Structural Database, version 5.34, 2012.
2. Zhang Guo-Hong, Wang Ping, Guo Hong-You, Wu Nian-Zu, Jin Xiang-Li. Synthesis, Structure and optical properties of cupro-8-thioquinoline coordination polymer, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})]_n$. *Chin. J. Chem.* 2003, vol. 21, pp. 40–43.
3. Su Cheng-Yong, Liao Sen, Wanner M., Fiedler J., Zhang Cheng, Kang Bei-Sheng, Kaim W. The copper(I)/copper(II) transition in complexes with 8-alkylthioquinoline based multidentate ligands. *Dalton Trans.* 2003, pp. 189–202.
4. Su Cheng-Yong, Kang Bei-Sheng, Sun Jie. Synthesis and Crystal Structure of the Tetranuclear Copper(I) Complex $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{MPTQ})_2]$ with a N,S,N'-Tridentate Ligand (MPTQ=8-((2-Pyridylmethyl)thio)quinoline). *Chem. Lett.* 1997, vol. 26, no. 6, pp. 821–822.
5. Kim D.G., Arslambekov R.M., Subbotina Yu.O, Belik A.V. [Synthesis and structure of S-alkenyl derivatives of 8-quinolinethiol]. *Himija heterociklicheskih soedineniy* [Chemistry of heterocyclic compounds]. 1999, no. 11, pp. 1519–1522. (in Russ.)
6. Kim D.G. [Halocyclization of 8-allylthioquinoline]. *Himija heterociklicheskih soedineniy* [Chemistry of heterocyclic compounds]. 1997, no 8, pp. 1133–1135. (in Russ.)
7. CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
8. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9.
9. Clark R.C., Reid J.S. The analytical calculation of absorption in multifaceted. *Acta Crystallogr.* 1995, vol. A51, pp. 887–897.
10. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr.* 2008, vol. A64, pp. 112–122.

Received 7 April 2014