

## СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА 8-(2-БУТИЛТИОЭТИЛ)ОКСИХИНОЛИНА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II)

П.А. Слепухин, Д.Г. Ким, В.Н. Чарушин

По данным РСА установлено, что 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолин реагирует с хлоридом меди в этаноле с образованием мооядерного комплекса состава 1:1.

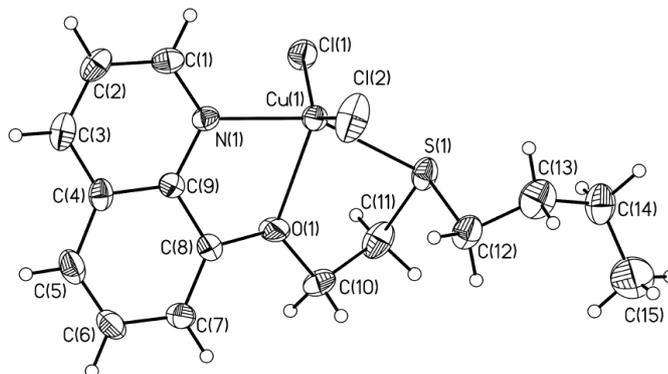
Ключевые слова: 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолин,  $\text{CuCl}_2$ , [8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолиндихлоромедь (II)], РСА.

### Введение

8-Оксихинолин (8-гидроксинолин, 8-хинолинол, оксин) является хорошо изученным лигандом, классическим объектом координационной химии и активно используемым аналитическим реагентом вследствие его способности образовывать прочные окрашенные комплексы со многими металлами [1]. Несколько менее изучено комплексообразование его О-алкилпроизводных. Практически отсутствуют структурные данные о комплексообразовании производных 8-оксихинолина с алкилтиоэтильной группой, которые могут представлять интерес как экстрагенты, а с другой стороны, являются хорошей моделью для исследования влияния гетероатомов на формирование координационного полиэдра. Ранее [2] нами проведено структурное исследование комплекса 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолина (**1**) с  $\text{CoCl}_2$  и установлено, что комплекс является димером с мостиковыми атомами хлора. Также было показано [3], что соединение **1** реагирует с  $\text{CuCl}_2$  в этаноле с образованием комплекса состава 1:1, но структура его не была исследована. Целью настоящей работы является исследование этого комплекса методом РСА.

### Обсуждение результатов

В отличие от биядерного комплекса  $\text{CoCl}_2$  с соединением **1** [2],  $\text{CuCl}_2$  образует мооядерный комплекс [8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолиндихлоромеди (II)] (**2**) состава 1:1 с участием атомов хлора (см. рисунок). Соединение **2** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе. Лиганд в комплексе тридентатен, замыкает 2 пятичленных цикла. Координационная сфера центрального атома имеет конфигурацию искажённой тригональной бипирамиды, основанием которой являются атомы хлора и кислорода, а вершинами – атомы серы и азота. Атом меди лежит практически в плоскости основания бипирамиды (с отклонением от среднеквадратичной плоскости  $<0,02 \text{ \AA}$ ). Длины связей атома меди с атомами хлора и кислорода оказываются выравненными ( $\text{Cu}(1)\text{--Cl}(1)=2,2400(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}(1)\text{--Cl}(2)=2,2186(7) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)=2,2382(15) \text{ \AA}$ ). Взаимное отталкивание объёмных атомов хлора приводит к тому, что валентные углы в основании бипирамиды существенно отклоняются от  $120^\circ$  ( $\text{O}(1)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(1)=103,60(5)^\circ$ ,  $\text{Cl}(2)\text{--Cu}(1)\text{--O}(1)=109,38(5)^\circ$ ,  $\text{Cl}(2)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(1)=146,98(3)^\circ$ ). В свою очередь, разница в углах  $\text{Cl}\text{--Cu}\text{--O}$ , очевидно, связана с асимметрией взаимодействия атомов хлора с бутилтиоэтильной группой.



Соединение **2** в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности

Атомы серы и азота существенно отклонены от нормали к плоскости основания, в частности, углы N(1)–Cu(1)–O(1)=74,78(7) °, O(1)–Cu(1)–S(1)=78,21(4) °, N(1)–Cu(1)–S(1)=152,99(6) °, а их симметрия нарушена (длины Cu(1)–N(1)=2,0401(19) Å, Cu(1)–S(1)=2,4001(7) Å). Несмотря на искажения, атомы Cu(1), O(1), S(1) и N(1) лежат в одной плоскости с отклонением не выше случайной ошибки определения координат. Таким образом, все атомы координационного полиэдра лежат в двух плоскостях, пересекающихся под углом 87,8 °.

Остальные длины связей и валентные углы в соединении близки к стандартным для данного класса соединений. В частности, сопряжение кислорода с ароматической системой гетероцикла проявляется в нарушении симметрии длин связей C–O (O(1)–C(8)=1,355(3) Å, O(1)–C(10)=1,429(3) Å), в то время как длины связей атома серы с углеродом такой асимметрии не демонстрируют (S(1)–C(11)=1,816(3) Å, S(1)–C(12)=1,822(2) Å). В целом конфигурация молекулы (даже с учётом конформационной подвижности алкильных фрагментов) асимметрична. Возникновение хиральности связано, в частности, с жёстко заданной конфигурацией заместителей при атоме серы. Этот факт может быть использован в дальнейших исследованиях по разделению полученных энантиомеров и исследованию их свойств.

Таким образом, полученное соединение **2** представляет собой классический хелат, интересный в качестве структурной модели для оценки влияния гетероатомов на конфигурацию координационного полиэдра. Кристалл представляет собой рацемат, разделение и исследование энантиомерных свойств которого могут стать предметом дальнейшего изучения с использованием традиционных методов стереохимии.

### Экспериментальная часть

РСА проведён на рентгеновском дифрактометре «Xcalibur S» с CCD детектором ( $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073$  Å, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование, шаг сканирования 1°, T=150(2) K). Структура расшифрована прямым методом и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL-97 [4]. Поправка на поглощение введена аналитически по модели многогранного кристалла [5]. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по  $F^2$ . Атомы водорода C–H связей локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» с зависимыми температурными параметрами.

Основные параметры структурного эксперимента: система моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ , параметры элементарной ячейки:  $a=7,3669(5)$  Å,  $b=9,2020(7)$  Å,  $c=24,5878(19)$  Å,  $\beta=96,452(6)$  °,  $V=1656,3(2)$  Å<sup>3</sup>, брутто-формула  $C_{15}H_{19}Cl_2CuNOS$  для  $Z=4$ ,  $d_{\text{выч.}}=1,587$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu=1,764$  мм<sup>-1</sup>, область сканирования ( $\theta$ ): от  $3,08^\circ \leq \theta \leq 28,28^\circ$ , полнота сканирования 99,5 %, измерено отражений 13 436, из них независимых 4091 ( $R_{\text{int}}=0,0319$ ), отражений с  $I>2\sigma(I)$  2626, уточняемых параметров 190,  $S=1,007$ ,  $R_1$  (по  $I>2\sigma(I)$ )=0,0317,  $wR_2$  (по  $I>2\sigma(I)$ )=0,0698,  $R_1$  (по всем отражениям)=0,0566,  $wR_2$  (по всем отражениям)=0,0723,  $\Delta\rho(\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3})=0,681$  и  $-0,370$ . Результаты рентгеноструктурного исследования зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 947279. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

8-(2-Бутилтиоэтил)оксихинолиндихлоромеди (II) получен по методу, описанному в [3].

### Литература

1. Виноградов, А.В. Оксихинолин / А.В. Виноградов, С.В. Елинсон. – М.: Наука, 1979. – 329 с.
2. Слепухин, П.А. Структурное исследование комплекса  $\text{CoCl}_2$  с 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолином / П.А. Слепухин, Д.Г. Ким, В.Н. Чарушин // Координационная химия. – 2010. – Т. 36, № 8. – С. 619–621.
3. Чипанина, Н.Н. ИК и УФ спектры комплексов и четвертичных солей 8-замещенных хинолинов / Н.Н. Чипанина, Д.Г. Ким, М.А. Андриянков и др. // Журнал общей химии. – 1976. – Т. 46, вып. 5. – С. 1118–1123.
4. Clark, R.C. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals / R.C. Clark, J.S. Reid // Acta Crystallogr. A. – 1995. – Vol. 51. – 887 p.
5. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112–122.

## Краткие сообщения

---

**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, кафедра органической химии, химический факультет, 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.

---

*Bulletin of the South Ural State University*  
*Series "Chemistry"*  
*2013, vol. 5, no. 4, pp. 42–44*

---

## STRUCTURAL STUDY OF COMPLEX 8-(2-BUTYLTHIOETHYL)HYDROXYQUINOLINE WITH $\text{CuCl}_2$

**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.

According to XRD data it has been revealed that 8-(2-butylthioethyl) hydroxyquinoline reacts with  $\text{CuCl}_2$  in EtOH to form a mononuclear complex with ratio 1:1.

*Keywords:* 8-(2-butylthioethyl)hydroxyquinoline,  $\text{CuCl}_2$ , 8-(2-butylthioethyl)oxyquinolinedihlorocopper (II), X-ray diffraction.

### References

1. Vinogradov A.V., Elinson S.V. *Oksihinolin* [Hydroxyquinoline]. Moscow, Nauka, 1979, 329 p.
2. Slepukhin P.A., Kim D.G., Charushin V.N. Structural Study of the  $\text{CoCl}_2$  Complex with 8-(2-Butylthioethyl)oxyquinoline [Strukturnoe issledovanie kompleksa  $\text{CoCl}_2$  s 8-(2-butiltioetil)-oksihinolin]. *Koord. Himija* [Russian journal of coordination chemistry], 2010, vol. 36, no. 8, pp. 616–617.
3. Chipanina N.N., Kim D.G., Andriyankov M.A., Taryashinova D.D., Skvortsova G.G. IR and UV Spectra of Complexes and Quaternary Salts of 8-Substituted Quinolines [ИК i UF spektry kompleksov i chetvertichnyh soley 8-zameshennyh hinolinov]. *Zhurn. Obshh. Himii* [Russian journal of general chemistry]. 1976, vol. 46, no. 5, pp. 118–1123.
4. Clark R.C., Reid J.S. The Analytical Calculation of Absorption in Multifaceted Crystals. *Acta Crystallogr. A*. 1995, vol. 51, 887 p.
5. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr.* 2008, A64, pp. 112–122.

*Поступила в редакцию 6 июня 2013 г.*