

Э. Силинь, Я. Ашакс, С. Беляков^а, Л. Печ, Ю. БанковскийСТРОЕНИЕ 8-СЕЛЕНОЛХИНОЛИНАТА ПАЛЛАДИЯ Pd(C₉H₆NSe)₂

Методом РСА определено молекулярное и кристаллическое строение 8-селенолхинолината палладия Pd(C₉H₆NSe)₂. Сопоставлено строение однотипных пятичленных металлациклов 8-окси-, 8-меркапто- и 8-селенолхинолинатов палладия.

Ключевые слова: 8-меркапто-, 8-селенол- и 8-оксихинолинаты, внутрикомплексные соединения палладия, молекулярное строение.

В рамках исследования связи металл–сера во внутрикомплексных соединениях переходных и непереходных элементов в Лаборатории внутрикомплексных соединений Института неорганической химии Рижского технического университета синтезировано и структурно исследовано множество комплексов 8-меркаптохинолина и его производных [1]. По мере возможности полученные результаты были сопоставлены со структурными данными соответствующих 8-оксихинолинатов.

Для выяснения характера связей М–Se(S, O) и полной картины их динамики в однотипных пятичленных металлациклах изомолекулярных комплексов с лигандными атомами одной (VI) группы продолжаются синтез и рентгеноструктурные исследования внутрикомплексных соединений 8-селенолхинолина и его производных. В литературе не известны систематические структурные исследования внутрикомплексных соединений, лиганды которых содержали бы координационно-активные группы SeH; поэтому принципиальны вопрос о координационных возможностях селена(II) как лигандного атома и экспериментальное определение длин валентных связей М–Se во внутрикомплексных соединениях. Ранее нами установлена молекулярная и кристаллическая структура комплексов Pt(C₉H₆NSe)₂, Cd(C₉H₆NSe)₂ [2], Zn(C₉H₆NSe)₂ [3, 4], In(C₉H₆NSe)₃ [5] и Sb(C₉H₆NSe)₃ [6].

В настоящей работе описаны синтез и результаты рентгеноструктурного исследования 8-селенолхинолината палладия(II) Pd(C₉H₆NSe)₂ (**1**). Так как известны кристаллические структуры 8-меркаптохинолината палладия (**2**) [7] и 8-оксихинолината палладия (**3**) [8], возможны сопоставление строения однотипных пятичленных металлациклов и обсуждение динамики экспериментально найденных длин связей Pd–Se, Pd–S, Pd–O, Pd–N.

Кристаллическая структура комплекса **1** состоит из нейтральных centrosymmetric молекул Pd(C₉H₆NSe)₂ (рис. 1). Атомы палладия расположены в центрах симметрии [[000]] элементарной ячейки. Их бидентатно (Se, N) координируют два лиганда 8-селенолхинолина, хелатный угол Se(1)PdN(1) составляет 85.6(1)°. Окружение центрального атома палладия – *транс*-квадрат (2Se+2N). Связи Pd–Se и Pd–N (таблица) имеют ковалентный

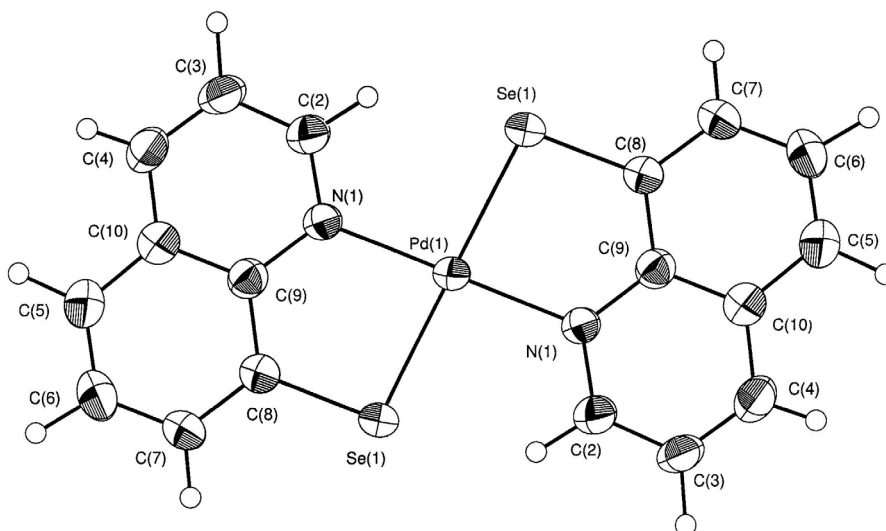


Рис. 1. Общий вид комплекса $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSe})_2$ с обозначениями атомов

характер, так как их длины меньше сумм ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{Pd}} + r_{\text{Se}} = 2.537$ и $r_{\text{Pd}} + r_{\text{N}} = 2.102 \text{ \AA}$ [9]). Длина связи $\text{Se}-\text{C}(8) l = 1.881(4) \text{ \AA}$ близка к значению 1.893 \AA , приведенному в [10] для фрагмента $\text{Csp}^2-\text{Se}(\text{II})$ в тетраселенафульвалене. Валентный угол $\text{PdSe}(1)\text{C}(8)$, $\omega = 95.1(1)^\circ$, свидетельствует об октаэдрическом расположении электронов внешнего слоя атома селена и возможности дополнительного усиления связи $\text{Se}-\text{Pd}$ за счет π -связывания [11].

**Геометрические параметры молекул пятичленных металлациклов
в изолекулярных комплексах 1–3***

Связь**	<i>l</i> , Å		
	1	2	3
Pd–X	2.404(4)	2.282	2.02(2)
Pd–N(1)	2.065(3)	2.01	2.02(2)
X–C(8)	1.881(4)	1.75	1.29(3)
C(8)–C(9)	1.418(6)	1.44	1.48(3)
N(1)–C(9)	1.381(5)	1.39	1.39(3)
N(1)–C(2)	1.330(5)	1.35	1.33(3)
Угол	ω , град		
NPdX	85.6(1)	84.0	84.1(6)
PdXC(8)	95.1(1)	102.0	112.7(1.8)
PdN(1)C(9)	120.6(3)	119.0	108.0(1.2)
XC(8)C(9)	118.8(3)	120.0	117.2(1.7)
N(1)C(9)C(8)	119.8(4)	120.5	116.9(1.6)
C(2)N(1)C(9)	117.9(4)	120.0	123.3(1.6)
C(9)C(8)C(7)	119.1(4)	122.0	116.6(1.8)

* $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NX})_2$: 1 X = Se, 2 X = S, 3 X = O.

** Нумерация атомов в комплексах 2 и 3 согласована с обозначениями атомов в комплексе 1 (рис.1).

Пятичленные металлациклы $-\text{Pd}-\text{Se}-\text{C}(8)-\text{C}(9)-\text{N}-$, как и комплекс **1** в целом, в пределах ошибки (± 0.04 Å) плоские. Строение хинолиновых колец обычное: связь $\text{N}(1)-\text{C}(2)$ $l = 1.330(5)$ Å существенно меньше связи $\text{N}(1)-\text{C}(9)$ ($1.381(5)$ Å) и проявляет тенденцию к двоевязанности (длина полуторной связи $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{N}$ составляет $1.333-1.345$ Å [10]). Укорочены чередующиеся связи $\text{C}(3)-\text{C}(4)$, $\text{C}(5)-\text{C}(6)$, $\text{C}(7)-\text{C}(8)$ (ср. 1.368 Å). Наиболее удлинена ($1.42(7)$ Å) центральная связь $\text{C}(9)-\text{C}(10)$. Углы $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ незначительно ($\pm 2.5^\circ$) отличаются от 120° . Величина угла $\text{C}(2)\text{N}(1)\text{C}(9)$, равная $117.9(4)^\circ$, подтверждает участие атома N в донорно-акцепторной связи $\text{Pd}-\text{N}$. В кристаллической структуре комплексы **1** упаковываются, с геометрической точки зрения, слоями двух типов: в центрах симметрии $[[000]]$ расположены атомы палладия, между ними находятся слои параллельно расположенных лигандов (рис. 2). Кратчайшие межмолекулярные контакты между атомами параллельных лигандов: $\text{C}(9)\cdots\text{C}(4)$ ($1-x, -y, 1-z$) 3.36 , $\text{C}(2)\cdots\text{C}(5)$ ($1-x, -y, 1-z$) 3.404 , $\text{N}(1)\cdots\text{C}(4)$ ($1-x, -y, 1-z$) 3.49 Å. Неисключено, что укороченный параметр ячейки a в комплексе **1** по сравнению с параметром комплекса **2** отражает взаимодействие атомов $\text{Pd}\cdots\text{C}(5)$ ($x, y, z-1$) 3.85 , $\text{Pd}\cdots\text{C}(5)$ ($-x, -y, 1-z$) 3.85 Å.

Комплекс **1** изоструктурен с 8-селенолхинолином платины и 8-меркаптохинолином платины, а также с 8-меркаптохинолином палладия (**2**) (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$). Однако упаковка изомолекулярных комплексов 8-оксихинолината палладия (**3**) в кристаллической решетке отличается (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/b$). Для сопоставления координационных узлов ($\text{Pd}+2\text{Se}+2\text{N}$), ($\text{Pd}+2\text{S}+2\text{N}$) и ($\text{Pd}+2\text{O}+2\text{N}$) и аналогичных металлациклов в комплексах **1-3** в таблице обобщены их основные

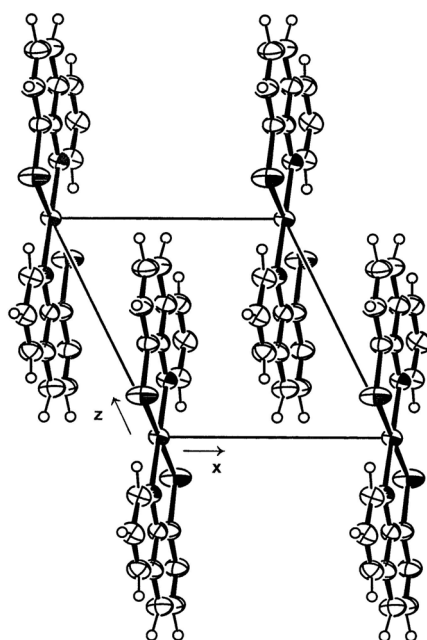


Рис. 2. Проекция комплекса $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSe})_2$ на плоскость xz

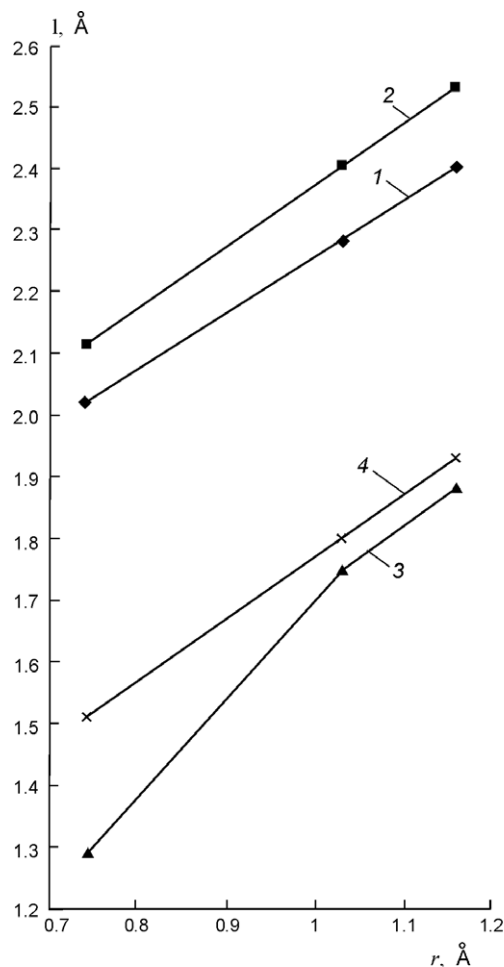


Рис. 3. Зависимость экспериментально найденных длин связей Pd–Se, Pd–S, Pd–O (1), C–Se, C–S, C–O (3) и сумм соответствующих ковалентных радиусов (2 и 4) от длины ковалентных радиусов лигандных атомов Se, S, O

геометрические параметры. Длины связей Pd–N в комплексах **1–3** (таблица) различаются ($\Delta 0.055$ Å), но их средняя величина составляет 2.022 Å и ложится на кривую 1 (рис. 3). Ослабление связи Pd–N в комплексе **1** связано с уменьшением основных свойств атома азота в 8-селенолхинолине по сравнению с 8-меркаптохинолином. Между суммами ковалентных радиусов $r_{\text{Pd}}+r_{\text{Se}}$, $r_{\text{Pd}}+r_{\text{S}}$, $r_{\text{Pd}}+r_{\text{O}}$ и ковалентными радиусами лигандных атомов существует линейная зависимость, которая сохраняется и в отношении экспериментально найденных длин связей Pd–Se, Pd–S, Pd–O. О незначительном удлинении связей Pd–Se(S, O) по мере увеличения ковалентного радиуса лигандного атома свидетельствует рис. 3, 1. То же самое можно сказать о связях Se–C и S–C; тогда как связь O–C существенно укорочена (рис. 3, 2).

В комплексе **3**, как уже отмечалось, связь C–O и геометрия фрагмента Pd–O–C существенно различаются. Валентный угол PdOC, $\omega = 112.7^\circ$ (в отличие от углов PdSe(1)C(8) 95.1° и PdSC 102°) указывает на тетраэдри-

ческую конфигурацию электронных орбиталей. Длина связи C–O, $l = 1.29$ Å,

близка к длине двойной связи в $C_{aryl}-COO^-$, $l = 1.255 \text{ \AA}$ [10]. Следовательно лигандный атом кислорода участвует в полуторной связи C–O, имеет отрицательный заряд, но не имеет свободных *d*-орбиталей для взаимодействия с *d*-электронами центрального атома. Поэтому механизм образования связи Pd–O отличается от образования связей Pd–Se в комплексе **1** и Pd–S в комплексе **2** при их идентичной прочности. Несмотря на геометрические различия длин связей и валентных углов (таблица), пятичленные металлациклы комплексов **1–3** в пределах экспериментальных ошибок плоские.

Спектральные исследования комплексов **1–3** в хлороформе выявили максимум поглощения при 505 нм для комплекса **1**, 485 нм для комплекса **2** и 430 нм для комплекса **3**, что свидетельствует об увеличении степени конъюгации от комплекса **3** к комплексу **1** и увеличении доли π -связывания в ряду лигандных атомов S и Se.

Поскольку строение комплексов **2** и **3** определено по данным фотометода с невысокой точностью, мы рассмотрели результаты всех исследованных 8-меркапто- и 8-оксихинолинов палладия, содержащих centrosymmetric *trans*-квадратную (2S+2N) и (2O+2N) координацию атома палладия. Длины связей в 5-фенилтио- [12] и 5-триметилсилилтио- [13] 8-меркаптохинолинатах палладия составляют, соответственно, 2.304(2) и 2.294(1) (Pd–S), 2.039(5) и 2.039(3) (Pd–N), 1.730(6) и 1.741(5) \AA (S–C); в 5-метилтио- [14] и 2-метил-5-метилтио- [15] 8-оксихинолинатах палладия, соответственно, 2.000(3) и 1.9788(5) (Pd–O), 1.994(4) и 2.060(6) (Pd–N), 1.316(5) и 1.296(9) \AA (O–C). Эти результаты существенно не отличаются от данных для комплексов **1–3**.

Следует отметить, что в комплексе 2-метил-8-меркаптохинолината палладия [16], где атомы серы находятся в *trans*-положении к атомам азота, изменяется координационный узел атома палладия, который представляет собой искаженный *cis*-квадрат; это меняет распределение длин связей: связи Pd–S со средней длиной 2.249 \AA короче, а связи Pd–N (ср. длина 2.126 \AA) достигли границы суммы ковалентных радиусов. В трехядерном же комплексе 2-метилтио-8-меркаптохинолината палладия $Pd_3[C_9H_5(SCH_3)NS]_3$ [17], где координационный узел – искаженный *trans*-квадрат Pd(2S+N+C) с *trans*-фрагментом S–Pd–N, атом серы одновременно выступает как лигандный и мостиковый атом. Расстояние Pd–S составляет в среднем 2.307 \AA и не отличается от такового в комплексе **2**, но связь Pd–N заметно укорочена (ср. 1.998 \AA). Следовательно объективное кристаллохимическое сопоставление однотипных металлациклов возможно только в ряду аналогичных изомолекулярных соединений.

Строение координационного узла – centrosymmetric *trans*-квадрата Pd(2Se+2N) и пятичленных металлациклов –Pd–Se–C–C–N–установлено впервые; в Кембриджском банке структурных данных подобные комплексы не обнаружены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Селенолхинолилат палладия (1) синтезирован по методу [18].

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы комплекса **1** выращены из пиридина. Дифракционная картина от монокристалла **1** размером $0.08 \times 0.10 \times 0.38$ мм измерена при 20°C на автоматическом дифрактометре Bruker–Nonius KappaCCD с применением сканирования по φ и ω (MoK α излучение, графитовый монохроматор) до $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$. Монокристаллы **1** принадлежат к триклинной сингонии, пространственная группа $P1$; параметры решетки: $a = 7.2409(3)$, $b = 7.8932(5)$, $c = 7.8953(4)$ Å, $\alpha = 100.701(3)$, $\beta = 115.184(3)$, $\gamma = 92.253(3)^\circ$; $V = 397.68(4)$ Å 3 , $Z = 1$, $M_r = 520.628$, $D_x = 2.174$ г/см 3 , $\mu = 5.74$ мм $^{-1}$. Молекулярная структура соединения установлена методом тяжелого атома и уточнена МНК по 1828 отражениям с $I > 3\sigma(I)$ до $R = 0.040$ ($wR2 = 0.120$) в анизотропном приближении для неводородных атомов с учетом координат атомов водорода, рассчитанных из геометрических соображений. Использованы программы [19, 20].

Кристаллографические характеристики, координаты атомов и их температурные параметры, значения длин связей и валентных углов в комплексе **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CSD) под номером CCDC-235367. Эта информация доступна по адресу: 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK [Fax: (internat.) +44-1223/336-033; e-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Авторы выражают благодарность Латвийскому совету по науке за финансирование работы (проект № 01.0683).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Банковский, *Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных*, Зинатне, Рига, 1978, 488 с.
2. L. Pech, V. Belsky, A. Stash, J. Ashaks, E. Silina, Yu. Bankovsky, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 237 (2003).
3. E. Silina, J. Ashaks, V. Belsky, A. Stash, L. Pech, Yu. Bankovsky, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 419 (2001).
4. E. Silina, J. Ashaks, V. Belsky, A. Stash, L. Pech, J. Bankovsky, in *Abstracts of XX International Congress & General Assembly of Union of Crystallography*, Krakov, Poland, 2001, p. 267.
5. L. Pech, Yu. Bankovsky, V. Belsky, A. Stash, J. Ashaks, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 63 (1996).
6. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, Э. Я. Силинь, Я. В. Ашакс, В. Е. Заводник, *Журн. неорган. химии*, **45**, 940 (2000).
7. А. Д. Озола, Я. К. Озолс, А. Ф. Иевиньш, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 662 (1973).
8. С. К. Prout, A. G. Wheeler, *J. Chem. Soc., Sec. A*, 1286 (1966).
9. Дж. Кемпбел, *Современная общая химия*, Мир, Москва, 1975, **1**, 415 с.
10. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, No. 12, S1 (1987).
11. Ю. А. Банковский, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 344 (2002).
12. И. Р. Берзиня, В. К. Бельский, Ю. А. Банковский, Г. Э. Янсон, Я. В. Ашакс, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 533 (1992).
13. Ю. А. Банковский, Л. Я. Печ, А. Н. Соболев, А. П. Стурис, *Журн. неорган. химии*, **39**, 612 (1994).
14. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, И. Р. Берзиня, В. К. Бельский, Я. В. Ашакс, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 19 (1997).
15. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, А. Н. Соболев, Я. В. Ашакс, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 147 (1994).
16. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, А. А. Кемме, Э. Я. Силинь, Я. В. Ашакс, А. П. Стурис, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 19 (2000).
17. Э. Силинь, Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, А. И. Шаш, Л. Я. Печ, Я. Э. Леейс, *Журн. неорган. химии*, **46**, 1317 (2001).

18. Я. Ашакс, Ю. Банковский, Д. Зарума, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Э. Лукевиц, *XTC*, 905 (2004).
19. Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzimology*, **276**, *Macromolecular Crystallography*, Pt A, C. W. Carter Jr & R. M. Sweet (Eds.), Acad. Press, New York, 1997, p. 307.
20. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, maXus. *Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*. Brucker Nonius, The Netherlands, Mac Science, Japan & The University of Glasgow, 1999.

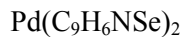
*Институт неорганической химии
Рижского технического университета,
Саласпилс, LV-2169, Латвия
e-mail: nki@nki.lv*

*Поступило в редакцию 14.04.2004
После доработки 05.01.2006*

^a*Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006, Латвия*

Э.Силинь, Я.Ашакс, С.Беляков, Л.Печ, Ю.Банковский

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 8-СЕЛЕНОЛХИНОЛИНАТА ПАЛЛАДИЯ



E.Silina, J.Ashaks, S.Belyakov^a, L.Pech, Yu.Bankovsky.

STRUCTURE OF PALLADIUM 8-HYDROSELENOQUINOLINATE Pd(C₉H₆NSe)₂.

Institute of Inorganic Chemistry of the Riga Technical University, 34 Miera Str., Salaspils,

e-mail: nki@nki.lv,

Fax: (371)-7800779, LV-2169, LATVIA

^aLatvian Institute of Organic Synthesis, 21 Aizkraukles Str., Riga, LV-1006, LATVIA

Переписку вести с Э.Я.Силинь

Служебный адрес:

Институт неорганической химии Рижского технического университета,

Саласпилс, ул. Миера 34, LV-2169, Латвия

e-mail: nki@nki.lv,

Fax: (371)-7800779,

Телефон: 7-800773

Домашний адрес:

Саласпилс, ул. Диеввиду 3/1, кв. 101, LV-2169, Латвия

Телефон: 7-945641