

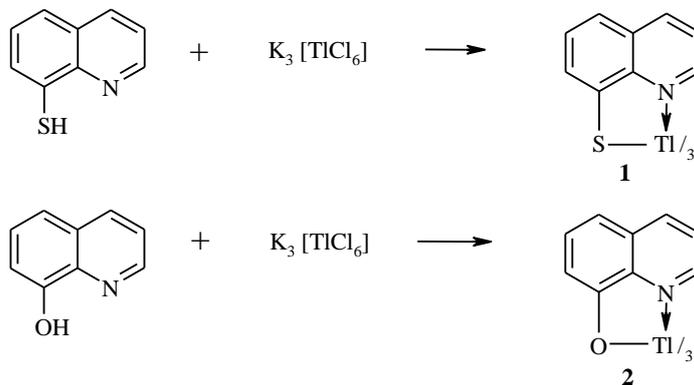
Л. Печ, Ю. Банковский, А. Кемме^а, В. Бельский^б,
Э. Силинь, Я. Ашакс

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ
ТРИС(8-МЕРКАПТОХИНОЛИНАТО)ТАЛЛИЯ И МОНОГИДРАТА
ТРИС(8-ОКСИХИНОЛИНАТО)ТАЛЛИЯ

Проведен синтез трис(8-меркаптохинолинато)таллия $Tl(C_9H_6NS)_3$ и моногидрата трис(8-оксихинолинато)таллия $Tl(C_9H_6NO)_3 \cdot H_2O$. Строение полученных соединений подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

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

Таллий(III) в этанольно-водной среде в присутствии ацетатного буфера взаимодействует как с 8-меркаптохинолином, так и с 8-оксихинолином и с образованием желтых внутрикомплексных соединений **1** и **2**.



Несмотря на структурное сходство 8-оксихинолина и 8-меркаптохинолина, в свойствах этих реагентов и их внутрикомплексных соединений наблюдаются большие различия [1]. В частности, в отличие от 8-оксихинолинов 8-меркаптохинолин и его производные реагируют с ионами металлов, которые в воде образуют стабильные сульфиды. Сопоставление структур комплексов металлов с 8-меркаптохинолином и 8-оксихинолином и их производными представляет большой интерес, поскольку позволяет выявить некоторые закономерности пространственного строения в зависимости от природы лигандного атома S и O.

Целью настоящего исследования является определение и сопоставление молекулярной и кристаллической структуры соединений **1** и **2**. Предварительные данные о строении комплекса **2** приведены в работах [2, 3].

Строение молекул **1** и **2** с обозначениями атомов дано на рис. 1 и 2. Кристаллическую структуру **1** образуют нейтральные комплексы $Tl(C_9H_6NS)_3$, а структура **2** состоит из нейтральных комплексов $Tl(C_9H_6NO)_3$ и молекул кристаллизационной воды.

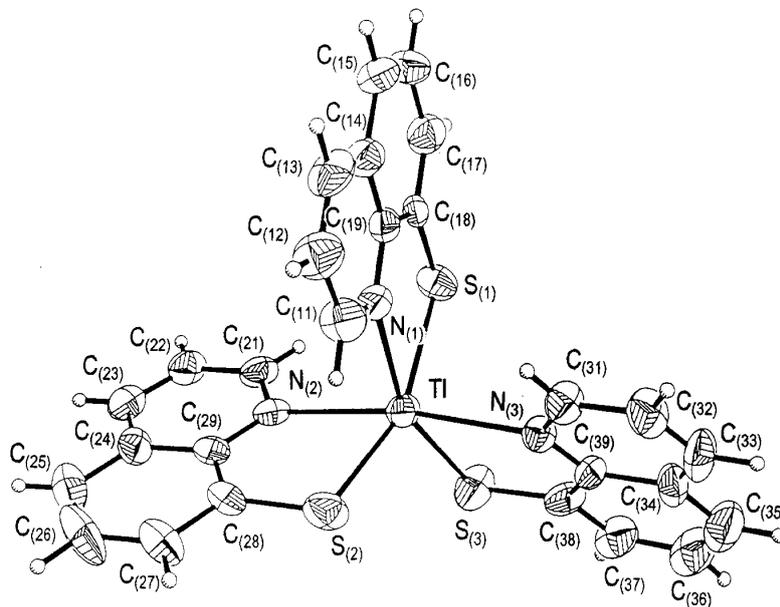


Рис. 1. Пространственная модель молекулы соединения **1** с обозначением атомов

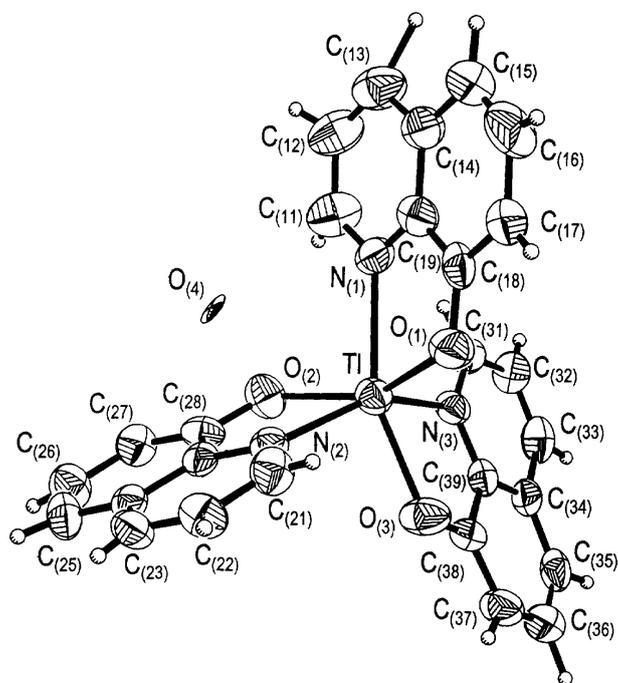


Рис. 2. Пространственное строение соединения **2** с обозначениями атомов

Валентные углы атомов Tl в соединениях 1 и 2

Соединение 1	ω , град.	Соединение 2	ω , град.
S(1)–Tl–S(2)	156.7(1)	O(1)–Tl–O(2)	151.5(3)
S(1)–Tl–S(3)	97.5(1)	O(1)–Tl–O(3)	93.6(3)
S(2)–Tl–S(3)	104.9(1)	O(2)–Tl–O(3)	110.8(3)
N(1)–Tl–N(2)	97.6(3)	N(1)–Tl–N(2)	112.8(3)
N(1)–Tl–N(3)	87.7(3)	N(1)–Tl–N(3)	91.7(3)
N(2)–Tl–N(3)	170.1(3)	N(2)–Tl–N(3)	151.3(3)
S(1)–Tl–N(1)	74.2(2)	O(1)–Tl–N(1)	73.1(3)
S(1)–Tl–N(2)	93.1(2)	O(1)–Tl–N(2)	93.6(3)
S(1)–Tl–N(3)	96.4(2)	O(1)–Tl–N(3)	108.1(3)
S(2)–Tl–N(1)	86.2(2)	O(2)–Tl–N(1)	87.9(3)
S(2)–Tl–N(2)	76.9(2)	O(2)–Tl–N(2)	74.1(3)
S(2)–Tl–N(3)	95.2(3)	O(2)–Tl–N(3)	93.2(3)
S(3)–Tl–N(1)	161.0(2)	O(3)–Tl–N(1)	156.6(3)
S(3)–Tl–N(2)	100.0(2)	O(3)–Tl–N(2)	86.6(3)
S(3)–Tl–N(3)	76.0(2)	O(3)–Tl–N(3)	73.8(3)

Комплексы таллия являются трехкольцевыми внутриккомплексными соединениями, в которых три лиганда меркаптохинолина или оксихинолина бидентатно через атомы S(O) и N координируют с центральным атомом таллия. Координационные полиэдры атома Tl в комплексах 1 и 2 – искаженные октаэдры, образуемые тремя атомами азота и тремя атомами серы (в 1) или тремя атомами кислорода (в 2). Искажение октаэдров в координационной сфере атомов таллия отражается в валентных углах, значения которых и длины связей приведены в табл. 1 и 2.

Октаэдрическое окружение атомов таллия, согласно схеме, предложенной в [4], соответствует асимметричному изомеру. Этот изомер характеризуется разноименными диагональными углами S(O)–Tl–S(O), S(O)–Tl–N, N–Tl–N. Подобное окружение центрального атома найдено в структурах 8-меркаптохинолилатов переходных (Co, Rh, Ir) и непере-ходных (Ga, In) элементов. Различия асимметричного октаэдрического окружения центрального атома в комплексах переходных и непере-ходных

Длины связей атомов Tl в соединениях 1 и 2

Соединение 1	l , Å	Соединение 2	l , Å
Tl–S(1)	2.468(3)	Tl–O(1)	2.226(7)
Tl–S(2)	2.487(4)	Tl–O(2)	2.213(7)
Tl–S(3)	2.578(4)	Tl–O(3)	2.193(7)
Tl–N(1)	2.661(11)	Tl–N(1)	2.345(8)
Tl–N(2)	2.494(10)	Tl–N(2)	2.327(8)
Tl–N(3)	2.490(9)	Tl–N(3)	2.343(7)

элементов заключаются в различном распределении длин связей M–S и M–N [5]. Межатомные расстояния Tl–S 2.468(3)–2.578(4) Å и Tl–O 2.193(7)–2.226(6) Å свидетельствуют о прочной валентной связи между атомами Tl и S и Tl и O (сумма ковалентных радиусов 2.734 и 2.444 Å соответственно [6]). Атом таллия с атомами азота образует три координационные связи длиной 2.490(9)–2.661(11) в **1** и 2.327(8)–2.345(8) Å в **2** (сумма ковалентных радиусов атомов Tl и N 2.43 Å).

В комплексе **1** связи Tl–S имеют ковалентный характер, так как средняя длина этой связи (2.511 Å) заметно меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов. Средняя длина связи Tl–N (2.547 Å) превышает соответствующую сумму и связь координационная. Замена лигандного атома серы на кислород в аналогичном комплексе **2** вызывает изменение характера связи Tl–N. Средняя длина связи Tl–N, равная 2.345 Å, указывает на ее ковалентный характер. Угловые искажения правильного координационного полиэдра таллия свидетельствуют о вкладе ионного характера связей Tl–O.

Октаэдрическое окружение центрального атома в комплексах **1** и **2** отличается распределением длин связей, которые зависят от природы *транс*-партнеров. В комплексе **1** кратчайшие связи Tl–S и Tl–N находятся в *транс*-положении и образуют между собой валентные углы $S_{(1)}\text{--Tl--}S_{(2)}$ (156.7°), $N_{(2)}\text{--Tl--}N_{(3)}$ (170.1°). *транс*-Угол $S_{(3)}\text{--Tl--}N_{(1)}$ включает наиболее длинные связи Tl–S и Tl–N. Распределение длин связей в комплексе **2** подобно таковому в 8-меркаптохинолинатах переходных элементов: *транс*-угол $O_{(1)}\text{--Tl--}O_{(2)}$ включает удлинённые связи Tl–O, а *транс*-угол $N_{(2)}\text{--Tl--}N_{(3)}$ – кратчайшие связи Tl–N. Кратчайшая связь Tl–O и наиболее длинная Tl–N образуют *транс*-угол $O_{(3)}\text{--Tl--}N_{(1)}$.

Внутрициклические хелатные углы S–Tl–N и O–Tl–N меньше 90° и находятся в пределах от 74.2(2) до 76.9(2)° в **1** и от 73.1(3) до 74.1(3)° в **2**. Искажения октаэдрического окружения атомов таллия характеризуются также значениями диагональных углов $S(O)\text{--Tl--}S(O)$ [□], $S(O)\text{--Tl--}N$ и $N\text{--Tl--}N$, которые существенно отличаются от 180°. В соединении **1** значения этих углов, соответственно, 156.7(1), 161.0(2) и 170.1(3)°, в **2** – диагональные углы составляют 151.5(3), 156.6(3), 151.3(3)°. Межлигандные углы в координационном полиэдре атомов Tl принимают значения от 86.6 до 104.9° в **1** и от 86.3 до 112.8° в **2**.

Двугранные углы между координационными плоскостями $S_{(1)}\text{TlN}_{(1)}/S_{(2)}\text{TlN}_{(2)}$, $S_{(1)}\text{TlN}_{(1)}/S_{(3)}\text{TlN}_{(3)}$ и $S_{(2)}\text{TlN}_{(2)}/S_{(3)}\text{TlN}_{(3)}$ в **1** равны 82.4(7), 96.8(5) и 75.5(3)° соответственно. В соединении **2** углы между аналогичными плоскостями $O_{(1)}\text{TlN}_{(1)}/O_{(2)}\text{TlN}_{(2)}$, $O_{(1)}\text{TlN}_{(1)}/O_{(3)}\text{TlN}_{(3)}$ и $O_{(2)}\text{TlN}_{(2)}/O_{(3)}\text{TlN}_{(3)}$, соответственно, 68(2), 108(2) и 70(4)°. Эти значения также указывают на весьма искажённую октаэдрическую координацию центрального атома Tl как в 8-меркаптохинолинате таллия, так и особенно в 8-оксихинолинате таллия.

Планарности трех пятичленных металлоциклов в комплексах **1** и **2** мало различаются. В комплексах два металлоцикла в пределах ошибки плоские. В третьем металлоцикле перегибы по линии $S_{(2)}\dots N_{(2)}$ и $O_{(2)}\dots N_{(2)}$ составляют 11(2) и 10(2)° соответственно. Отклонение атома $O_{(2)}$ от плоскости металлоцикла этого лиганда можно, по-видимому, объяснить

образованием слабой водородной связи $O_{(2)} \dots HO_{(4)}$. Расстояние $O_{(2)} \dots O_{(4)}$ составляет 3.12 Å. Более сильная водородная связь, видимо, образуется между молекулами кристаллизационной воды с расстоянием $O_{(4)} \dots O_{(4)}$ (0,5-x, 0,5-y, 1-z) 2.85 Å.

Т а б л и ц а 3

Кристаллографические данные соединений 1 и 2

	Соединение 1	Соединение 2
Формула	$C_{27}H_{18}N_3S_3Ti$	$C_{27}H_{20}N_3O_4Ti$
Молекулярная масса	684.99	654.83
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Параметры решетки:		
<i>a</i> , Å	9.094(2)	23.896(5)
<i>b</i> , Å	10.422(3)	15.480(3)
<i>c</i> , Å	13.658(2)	13.843(3)
α , град.	108.69(2)	90
β , град.	99.07(2)	118.50(3)
γ , град.	91.45(3)	90
Объем ячейки, V , Å ³	1206.9(5)	4500.1(16)
Число молекул в ячейке, Z	2	8
Плотность, d , г/см ³	1.885	1.933
Фактор расходимости, R	0.0608	0.0305

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез трис(8-меркаптохинолинато)таллия $Ti(C_9H_6NS)_3$ (1). В смеси 50 мл этанола и 20 мл воды растворяют при нагревании 2.0 г натриевой соли 8-меркаптохинолина, прибавляют 1 мл насыщенного раствора тригидрата ацетата натрия и 0.1 мл ледяной уксусной кислоты. К полученному раствору прибавляют раствор 1.6 г $K_3[TiCl_6] \cdot 2H_2O$ в 25 мл воды. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и сушат на воздухе. Выход 1.85 г (96.4%). Найдено %: С 48.17; Н 2.52; N 5.87; S 14.38; Ti 29.21. $C_{27}H_{18}N_3S_3Ti$. Вычислено %: С 47.34; Н 2.65; N 6.13; S 14.04; Ti 29.84.

Монокристаллы выращены медленным охлаждением нагретого насыщенного раствора комплекса в хлороформе.

Синтез моногидрата трис(8-оксихинолинато)таллия $Ti(C_9H_6NO)_3 \cdot H_2O$ (2). Растворяют при нагревании 2.0 г 8-оксихинолина и 2 г тригидрата ацетата натрия в 20 мл этанола, прибавляют 0.1 мл ледяной уксусной кислоты, раствор 2.3 г $K_3[TiCl_6] \cdot 2H_2O$ в 20 мл воды и добавляют воду до 100 мл. Выпавший желтый осадок промывают водой и сушат на воздухе. Выход 2.3 г (76.4%). Найдено %: С 49.23; Н 3.21; N 6.08; Ti 30.89; H₂O 2.86. $C_{27}H_{18}N_3O_3Ti \cdot H_2O$. Вычислено %: С 49.52; Н 3.08; N 6.42; Ti 29.84; H₂O 2.75.

Монокристаллы выращены медленным охлаждением нагретого насыщенного хлороформно-этанольного (1:2) раствора комплекса.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов проведено при 25 °С с применением $\omega/2\theta$ -сканирования (MoK α излучение, графитовый монохроматор, $2\theta_{max}$ 50°), на автоматических 4-кружных дифрактометрах: Syntex P2₁ – (соединение 1), Nicolet P3 (соединения 2). Основные кристаллографические характеристики кристаллов исследованных соединений даны в табл. 3.

Структуры расшифрованы прямым (соединение 1) и паттерсоновским (соединение 2) методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов с учетом координат атомов водорода, рассчитанных из геометрических соображений для соединения 1, а в 2 координаты атомов Н уточнены в

изотропном приближении. Атомы водорода у молекулы воды не локализованы. Расчеты проведены по программам [7, 8]. Кристаллографические характеристики, координаты атомов и их температурные факторы, длины связей, значения валентных углов в молекулах соединений **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CSD) под номерами CCDC 156862 и CCDC 156863 соответственно. Эта информация доступна по адресу: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: (internat.) +44-1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Авторы благодарны Латвийскому совету по науке за финансирование работы (проект № 96.0643).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Банковский, *Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных*, Зинатне, Рига, 1978, 488.
2. Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, Л. Я. Печ, Я. В. Ашакс, *Журн. неорг. химии*, **38**, 1988 (1993).
3. L. Pech, Yu. Bankovsky, V. Belsky, J. Ashaks, E. Silina. Abstracts of the 17th Eur. Crystallogr. Meeting, Lisboa, Portugal, 1997, 118.
4. Л. Г. Кузьмина, Г. А. Кукина, Я. Э. Леейс, С. Ф. Грап, Ю. А. Банковский, И. А. Ефименко, *Журн. неорг. химии*, **41**, 215 (1996).
5. E. Silina, L. Pech, Yu. Bankovsky, *Latvijas ķīmijas žurnāls*, № 3, 53 (1998).
6. Дж. Кемпбел, *Современная общая химия*, Мир, Москва, 1975, 548.
7. G. M. Sheldrick, *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures*, Univ. of Göttingen, Germany.
8. G. M. Sheldrick, *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Göttingen, Germany.

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

Поступило в редакцию 26.01.2001

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

^b*ГНЦ РФ НИХФИ им. Л. Я. Карпова,
Москва 103064, Россия*