

УДК 541.49:548.736:542.952.6

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
СОЕДИНЕНИЯ [Zn(HL)Cl]·EtOH,
(H₂L = ХИРАЛЬНЫЙ бис(МЕНТАНОВЫЙ) ПРОПИЛЕНДИАМИНОДИОКСИМ)**

Л.А. Глинская¹, З.А. Савельева¹, С.Н. Бизяев², А.В. Ткачев², С.В. Ларионов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: glinsk@niic.nsc.ru

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 6 октября 2011 г.

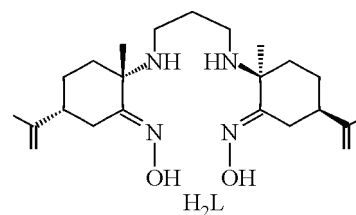
С доработки — 26 апреля 2012 г.

Выращены монокристаллы и по данным РСА (150 К, автодифрактометр Bruker X8 Apex CCD, MoK_α-излучение) определена кристаллическая структура сольвата — соединения [Zn(HL)Cl]·EtOH. Кристаллы триклинные, размеры элементарной ячейки: $a = 7,4755(4)$, $b = 13,9701(11)$, $c = 14,4593(19)$ Å, $\alpha = 82,277(2)$, $\beta = 75,410(2)$, $\gamma = 75,356(1)^\circ$, пр. гр. $P1$. В структуре сольвата содержатся две кристаллографически независимые молекулы комплекса [Zn(HL)Cl] и две некоординированные молекулы этанола. Ионы Zn²⁺ в каждой молекуле координируют атомы N тетрадентатных хелатообразующих лигандов — анионов HL⁻ и атом Cl. Полиэдры ClN₄ — искаженные тетрагональные пирамиды. Молекулы EtOH образуют с молекулами комплексов Н-связи, способствующие образованию цепочек вдоль оси x .

Ключевые слова: комплекс, сольват, цинк(II), бис(ментановый) пропилендиаминодиоксим, структура.

Диоксими относятся к числу классических лигандов координационной химии [1—4]. Получено и изучено большое число комплексов с этими органическими реактивами. Вместе с тем интерес к синтезу и исследованию строения координационных соединений металлов с лигандами, содержащими оксимные группы, не ослабевает. Такие соединения обладают функциональными свойствами, интересными для аналитической химии, экстракции, бионеорганической химии, химии материалов. В литературе отсутствовали данные о структуре комплексов металлов с хиральными диоксимами — производными природных терпеноидов. Мы получили соединения хлоридов Ni(II), Co(II), Co(III), Cu(II) с рядом диоксимов на основе природных терпеноидов α -пинена, (+)-3-карена, лимонена и исследовали их строение методом РСА [5, 6]. Так, при взаимодействии хирального бис(ментанового) пропилендиаминодиоксима (H₂L) в неводных средах с хлоридами Cu(II) и Pd(II) выделены ионный комплекс [Cu(H₂L)Cl]₂[CuCl₂]Cl [7] и молекулярный комплекс Pd₂(H₂L)Cl₄ [8], которые по данным РСА содержат координированную молекулу H₂L. Однако в результате реакции H₂L с CoCl₂ образовался разнолигандный одноподъядерный комплекс Co(III) состава [Co(HL)Cl₂], содержащий в качестве лиганда анион HL⁻ [9]. В связи с обнаруженным отличием в характере взаимодействия H₂L с хлоридами переходных металлов целесообразно получение данных о строении комплексов H₂L с другими d -элементами.

Цель данной работы — исследование структуры соединения — продукта взаимодействия H₂L с ZnCl₂.



Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры соединения I

Соединение	I
Эмпирическая формула	C ₂₅ H ₄₅ ClN ₄ O ₃ Zn
Молекулярная масса	550,47
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	P1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7,4755(4), 13,9701(11), 14,4593(19)
α , β , γ , град.	82,277(2), 75,410(2), 75,356(1)
<i>V</i> , Å ³	1409,8(2)
<i>Z</i> ; <i>d</i> _{выч.} , г/см ³	2; 1,297
μ , мм ⁻¹	0,997
Размеры кристалла, мм	0,41×0,07×0,06
Область сканирования, θ , град.	2,02—26,00
Число измер. / независ. отражений	9447 / 8316
<i>R</i> (int)	0,0181
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	7441
Число уточняемых параметров	709
GOOF по F^2	0,908
<i>R</i> -фактор, $I > 2\sigma(I)$ <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0,0294, 0,0649
<i>R</i> -фактор (по всем <i>I</i> _{<i>hkl</i>}) <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0,0355, 0,0666
Параметр абсолютной структуры	0,011(7)
Остаточная электронная плотность (max / min), е·Å ⁻³	0,514 / -0,465

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент H₂L (N,N'-бис-{(1S,4R)-2[(E)-гидроксиимино]-4-изопропенил-1-метилциклогексан-1-ил}-1,3-пропилендиамин) получали по методике [10], [α]_D²⁰ + 71 (с 0,3, MeOH). Для синтеза использовали ZnCl₂ квалификации ЧДА, EtOH — ректификат, CH₂Cl₂ квалификации ХЧ.

К раствору 0,027 г (0,2 ммоль) ZnCl₂ в 4 мл EtOH добавили раствор 0,081 г (0,2 ммоль) H₂L в 6 мл CH₂Cl₂, затем смесь перемешивали. Полученный раствор фильтровали и оставляли на ночь в бюксе с приоткрытой крышкой, затем бюкс закрывали и оставляли на 2 суток. Образовались кристаллы соединения [Zn(HL)Cl]·EtOH (хлоро(N,N'-бис-{(1S,4R)-2[(E)-гидроксиимино]-4-изопропенил-1-метилциклогексан-1-ил}-1,3-пропилендиаминато)цинк-этанол) (I), пригодные для PCA.

Для PCA отобрали бесцветный прозрачный монокристалл удлиненной призматической формы. Параметры элементарной ячейки и интенсивности рефлексов измеряли при низкой температуре (150 К) на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD, оснащенный двухкоординатным детектором, по стандартной методике (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнения структуры соединения I приведены в табл. 1. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [11]. В процессе уточнения структуры на разностном синтезе электронной плотности $\Delta\rho(xyz)$ были выявлены дополнительные пики, помимо идентифицированных как атомы молекул комплекса [Zn(HL)Cl]. Учитывая расположение дополнительных пиков, их величину и используемые исходные реагенты, они были интерпретированы как атомы двух сортов молекул EtOH. Позиции всех атомов H в структуре рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Окончательные значения основных межатомных расстояний приве-

Основные межатомные расстояния (d , Å) в структуре I

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
Zn(1)—N(2)	2,054(3)	N(4)—C(13)	1,484(4)	Zn(2)—N(8)	2,091(3)	N(8)—C(36)	1,481(4)
Zn(1)—N(3)	2,075(3)	N(4)—C(14)	1,486(4)	Zn(2)—N(6)	2,099(3)	N(8)—C(37)	1,519(4)
Zn(1)—N(1)	2,116(3)	C(5)—C(7)	1,519(5)	Zn(2)—N(5)	2,105(3)	C(28)—C(30)	1,496(5)
Zn(1)—N(4)	2,147(3)	C(7)—C(9)	1,305(5)	Zn(2)—N(7)	2,135(3)	C(30)—C(32)	1,338(5)
Zn(1)—Cl(1)	2,2566(9)	C(7)—C(8)	1,513(5)	Zn(2)—Cl(2)	2,2297(9)	C(30)—C(31)	1,518(5)
O(1)—N(1)	1,397(3)	C(17)—C(20)	1,505(5)	O(3)—N(5)	1,380(3)	C(40)—C(43)	1,498(5)
O(2)—N(2)	1,371(3)	C(20)—C(22)	1,324(5)	O(4)—N(6)	1,351(3)	C(43)—C(45)	1,317(6)
N(1)—C(1)	1,276(4)	C(20)—C(21)	1,525(5)	N(5)—C(24)	1,298(4)	C(43)—C(44)	1,472(7)
N(2)—C(15)	1,291(4)	O(1a)—C(1a)	1,422(5)	N(6)—C(38)	1,290(4)	O(1b)—C(1b)	1,401(5)
N(3)—C(2)	1,500(4)	C(1a)—C(2a)	1,443(7)	N(7)—C(34)	1,491(4)	C(1b)—C(2b)	1,477(7)
N(3)—C(11)	1,505(4)			N(7)—C(25)	1,498(4)		

Примечание. Расстояния C—C в циклах молекул изменяются в интервале 1,492(4)—1,573(5) Å.

дены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 846883) и могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты PCA соединения I свидетельствуют, что при взаимодействии H_2L с $ZnCl_2$ в смешанном растворителе $EtOH-CH_2Cl_2$ ионы Zn^{2+} координируют не молекулы H_2L , а анионы HL^- . Следовательно, поведение H_2L при реакции с $ZnCl_2$ такое же, как в случае реакции с $CoCl_2$, которая сопровождается окислением $Co(II)$ [9].

В кристаллической структуре соединения I содержатся две кристаллографически независимые молекулы одноядерного комплекса $[Zn(HL)Cl]$ и две некоординированные молекулы $EtOH$. Таким образом, соединение I является сольватом. Строение одной из двух независимых, но подобных друг другу молекул комплекса, все атомы которых располагаются в общих позициях, показано на рис. 1.

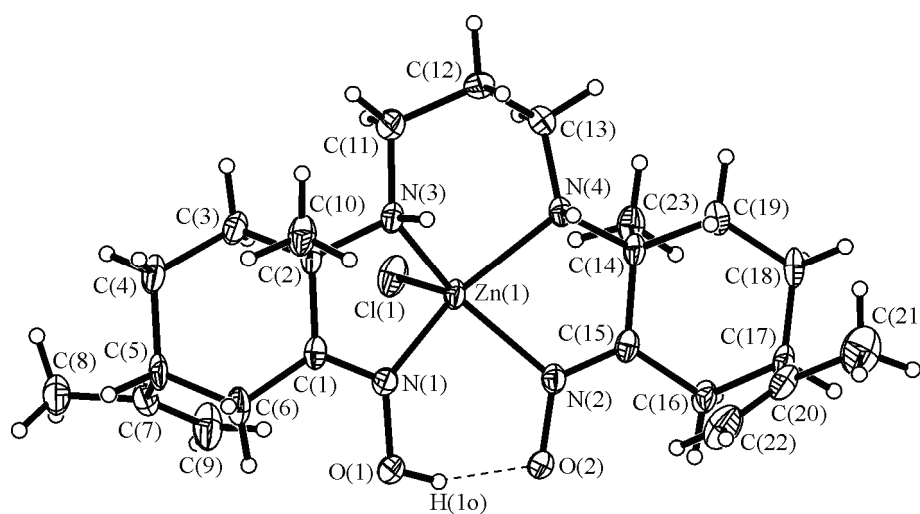


Рис. 1. Строение одной ацентричной молекулы комплекса $[Zn(HL)Cl]$ с нумерацией неводородных атомов. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны на уровне 50%-й вероятности

Характеристика циклов в молекулах комплекса [Zn(HL)Cl]

Атомы, составляющие плоский фрагмент цикла	Среднее отклонение атомов от плоскости фрагмента, Å	Отклонение атомов цикла от плоскости фрагмента, Å	Конформация
Молекула 1			
N(1)N(2)N(3)N(4)	0,042(1)	Zn(1); 0,749(1)	<i>Конверт</i>
N(1)N(3)C(1)C(2)	0,006(1)	Zn(1); 0,779(5)	
N(1)N(2)O(1)O(2)H(1o)	0,022(1)	Zn(1); 0,664(4)	
N(2)N(4)C(14)C(15)	0,082(1)	Zn(1); 0,729(5)	
N(3)N(4)C(11)C(13)	0,002(2)	Zn(1); -1,174(4)	
C(1)C(2)C(4)C(5)	0,016(2)	C(12); 0,686(5) C(3); -0,675(5) C(6); 0,571(5)	<i>Кресло</i>
C(14)C(19)C(16)C(17)	0,013(2)	C(15); 0,532(5) C(18); -0,699(5)	<i>Кресло</i>
Молекула 2			
N(5)N(6)N(7)N(8)	0,003(1)	Zn(2); 0,739(1)	<i>Конверт</i>
N(5)N(6)O(3)O(4)H(3o)	0,053(1)	Zn(2); 0,663(4)	
N(5)N(7)C(24)C(25)	0,009(2)	Zn(2); 0,765(5)	
N(6)N(8)C(37)C(38)	0,079(2)	Zn(2); 0,689(5)	
N(7)N(8)C(34)C(36)	0,007(2)	Zn(2); 1,187(4)	
C(24)C(25)C(27)C(28)	0,012(2)	C(35); -0,658(5) C(26); 0,684(5) C(29); -0,580(5)	<i>Кресло</i>
C(37)C(42)C(39)C(40)	0,020(2)	C(38); -0,527(5) C(41); 0,698(5)	<i>Кресло</i>

В независимых молекулах комплекса [Zn(HL)Cl] координационные полиэдры CIN_4 атомов Zn — тетрагональные пирамиды. Четыре атома N тетраэдратных хелатообразующих лигандов — анионов HL^- образуют практически плоские основания пирамид (N...N 2,593(4)—2,964(4) Å) со среднеквадратичным отклонением от плоскостей атомов N в 0,042(1) и 0,003(1) Å. Аксиальные вершины пирамид занимают атомы Cl(1) и Cl(2). Атомы Zn(1) и Zn(2) смещены из плоскостей оснований к вершинам пирамид на 0,749(1) и 0,739(1) Å, соответственно в молекулах 1 и 2 комплекса. Расстояния Zn—N изменяются в интервале 2,054(3)—2,147(3) Å, расстояния Zn(1)—Cl(1) 2,2566(9), Zn(2)—Cl(2) 2,2297(9) Å. Длины связей в координационных узлах комплекса [Zn(HL)Cl] близки к длинам связей, найденным для комплексного катиона $[Cu(H_2L)Cl]^+$ [7] (ионные радиусы Zn и Cu близки [12]). При координации HL^- к иону Zn^{2+} происходит замыкание двух пятичленных хелатных циклов ZnN_2C_2 и шестичленного хелатного цикла ZnN_2C_3 . Сильная внутримолекулярная H-связь O—H...O между атомами кислорода O(1) и O(3) оксимных групп и O(2), O(4) депротонированных оксимных групп приводит к замыканию дополнительных H-циклов (O(1)...O(2) и O(3)...O(4) 2,566(4) и 2,562(3) Å, углы O(1)H(1o)O(2) и O(3)H(3o)O(4) равны 158,4 и 161,3° соответственно). Хелатные циклы и шестичленные карбоциклы заметно деформированы. Детали расчета конформаций циклов приведены в табл. 3.

Характер упаковки молекул комплекса [Zn(HL)Cl] и молекул EtOH в структуре I представлен в проекции вдоль короткой оси x на плоскость (100) (рис. 2). Кратчайшие контакты между соседними молекулами комплекса [Zn(HL)Cl] соответствуют расстояниям O(3)...C(22) = 3,490(5), Cl(2)...C(23) = 3,740(5) Å, которые превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов

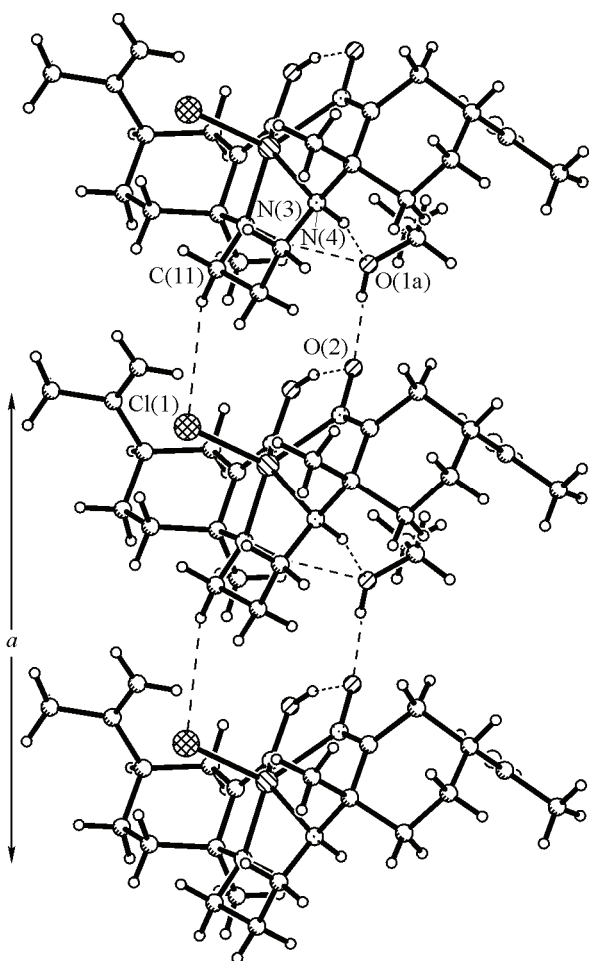


Рис. 3. Цепочка молекул 1 комплекса $[Zn(HL)Cl]$ и молекул EtOH (a) вдоль направления $[100]$. Показано образование цепочки за счет сильных водородных связей $O(1a)–H(1a) \cdots O(2)$, $O(1a) \cdots O(2)$ 2,631(4) Å, подкрепленных более слабыми Н-связями $C(11)–H(11a) \cdots Cl(1)$ при $C(11) \cdots Cl(1)$ 3,760(4) Å

куле комплекса, а сильная Н-связь $O(1a)–H(1a) \cdots O(2)$ при расстоянии $O(1a) \cdots O(2) = 2,631(4)$ Å и угле $O(1a)H(1a)O(2) = 174,5^\circ$ направлена к соседней трансляционной вдоль оси x молекуле комплекса, образуя тем самым цепочку вдоль этого направления. Аналогичная ситуация имеет место и при упаковке молекул второго комплекса в слое с молекулами EtOH (b). Атомы $O(1b)$ молекулы EtOH образуют также сильную Н-связь с молекулой второго комплекса — $O(1b)–H(1b) \cdots O(4)$ при расстоянии $O(1b) \cdots O(4) = 2,662(4)$ Å и угле $O(1b)H(1b)O(4) = 141,7^\circ$, способствующую образованию цепочек вдоль оси x . Водородные связи с атомами азота соседней молекулы комплекса более слабые: $O(1b) \cdots H(7)–N(7)$ и $O(1b) \cdots H(8)–N(8)$ ($O(1b) \cdots N(7) = 3,039(4)$, $O(1b) \cdots N(8) = 3,024(4)$ Å, углы $O(1b)H(7)N(7) = 155,8^\circ$, $O(1b)H(8)N(8) = 155,3^\circ$). Следовательно, структура I состоит из цепочек молекул комплекса $[Zn(HL)Cl]$, образованных за счет водородных связей с молекулами EtOH.

Результаты работы свидетельствуют о возможности получения новых разнолигандных комплексов d -элементов, содержащих анионы HL^- .

Авторы выражают благодарность Д.Ю. Наумову за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугаев Л.А. Химия комплексных соединений. – Л.: Наука, 1979.
2. Пешикова В.М. Оксимы. – М.: Наука, 1977.
3. Mehrotra R.C., Rai A.K., Singh A., Bohra R. // Inorg. Chim. Acta. – 1975. – **131**, N 1. – P. 91 – 103.
4. Chaudhari P. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **243**. – P. 143 – 190.
5. Ларионов С.В., Ткачев А.В. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 4. – С. 154 – 165.
6. Ларионов С.В. // Координац. химия. – 2012. – **38**, № 1. – С. 1 – 23.
7. Савельева З.А., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 11. – С. 816 – 822.
8. Савельева З.А., Ткачев А.В., Глинская Л.А. и др. // Координац. химия. – 2009. – **35**, № 2. – С. 130 – 137.
9. Ларионов С.В., Ткачев А.В., Савельева З.А. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 4. – С. 261 – 272.
10. Popov S.A., Shakirov M.M., Tkachev A.V., De Kimpe N. // Tetrahedron. – 1997. – **53**, N 52. – P. 17735.
11. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2, Gottingen (Germany): Univ. of Gottingen, 1998.
12. Бацанов С.С. // Журн. неорганич. химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.