

Э. Силинь, С. Беляков^а, Я. Ашакс, А. Токмаков^{а,б}, Л. Печ, Д. Зарума

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(2-МЕТИЛХИНОЛИН-8-СЕЛЕНОЛАТО)ПЛАТИНЫ

Синтезирована и методом РСА исследована бис(2-метилхинолин-8-селенолато)платина. Результаты РСА сопоставлены с аналогичными данными для бис(хинолин-8-селенолато)-, бис(2-метилхинолин-8-тиолато)- и бис(хинолин-8-тиолато)платины. Обсуждается влияние заместителя 2-Me на строение синтезированного комплекса и его координационного узла ($Pt + 2Se + 2N$).

Ключевые слова: бис(2-метилхинолин-8-селенолато)платина, внутрикомплексные соединения платины, РСА.

Систематические рентгеноструктурные исследования хинолин-8-тиолатов двухвалентных переходных металлов (Pd, Pt, Ni, Cu, Co) показали, что наиболее существенное влияние на геометрию координационного узла ($M + 2S + 2N$) оказывает присутствие заместителя в положении 2 лиганда [1–3].

Обнаруженный в изоструктурных комплексах $M(C_9H_6NS)_2$ ($M = Pt$ [4], Pd [5]) координационный полиэдр – центросимметричный *транс*-квадрат ($2S + 2N$) при переходе к комплексам $M[(2-Me)C_9H_5NS]_2$ ($M = Pt$ [6] и Pd [7]) проявляет искажения разного рода. Строение обычно изоструктурных комплексов платины и палладия принципиально различается. В комплексе $Pt[(2-Me)C_9H_5NS]_2$, также как и в других исследованных двузамещенных комплексах платины – $Pt[(2-isoPr)C_9H_5NS]_2$ [3] и $Pt[(2,7-Me_2)C_9H_4NS]_2$ [8] – координационный полиэдр металла представляет собой незначительно пирамидально искаженный *транс*-квадрат ($2S + 2N$). В комплексе $Pd[(2-Me)C_9H_5NS]_2$ координационный полиэдр атома палладия – искаженный *цис*-квадрат ($2S + 2N$). В обоих случаях предполагаемое дополнительное π -связывание [9, 10] действует в пользу сохранения планарности координационного узла ($M + 2S + 2N$). Стерические затруднения, связанные с наличием группы Me в положение 2 лиганда, в упомянутых комплексах устраняются большими перегибами пятичленных металлациклов по линии S...N (величина диэдрических углов между плоскостями SMN и SCCN до 30°).

В комплексах $M[(2-Me)C_9H_5NS]_2$ переходных металлов ($M = Ni, Cu, Co$) по сравнению с соответствующими хинолин-8-тиолатами происходят изменения типа координационного узла ($M + 2S + 2N$), связанные с разными гибридными состояниями электронов центрального атома: центросимметричное искаженное октаэдрическое окружение атомов Ni и Cu ($2S + 2N...2S$) в $Cu(C_9H_6NS)_2$ [11], $Ni(C_9H_6NS)_2$ [12] и искаженное тетраэдрическое окружение ($2S + 2N$) в $Cu[(2,7-Me_2)C_9H_4NS]_2$ [13], $Ni[(2-Me)C_9H_5NS]_2$ [14], $Ni[(2-iso-Pr)C_9H_5NS]_2$ [15], $Ni[(2-Ph)C_9H_5NS]_2$ [16],

Co[(2-Me)C₉H₅NS]₂ [17], Co[(2-SMe)C₉H₅NS]₂ [17], Co[(2-*iso*-Pr)C₉H₅NS]₂ [18], Co[(2-Ph)C₉H₅NS]₂ [19].

В продолжение изучения свойств и строения аналогичных внутри-комплексных соединений хинолин-8-селенолатов и хинолин-8-тиолатов нами в настоящей работе по методике [20] синтезирована бис(2-метилхинолин-8-селенолато)платина Pt[(2-Me)C₉H₅NSe]₂ (**1**) и проведено ее рентгеноструктурное исследование.

Следует упомянуть, что ранее для указанного комплекса **1** и его аналога, не содержащего в положении 2 метильной группы, – бис(хинолин-8-селенолато)платины (**2**) – была определена цитотоксическая активность с целью выяснения влияния на нее строения лиганда [20–22].

Кристаллическая структура комплекса **1** состоит из нейтральных асимметричных молекул Pt[(2-Me)C₉H₅NSe]₂ (рис. 1). Атомы платины в элементарной ячейке занимают общие положения и бидентатно (N, Se) координируют два неидентичных лиганда 2-метилхинолин-8-селенола (**A**, **B**). Хелатные углы ω SePtN (см. таблицу) в пределах ошибки измерения одинаковы (ω_{ср.} = 84.0°). Окружение центрального атома комплекса платины – незначительно искаженный *транс*-квадрат (2Se+2N). Связи Pt–Se (*l*_{ср.} = 2.437 Å) и Pt–N (*l*_{ср.} = 2.050 Å) (таблица) имеют ковалентный характер, более выраженный для первых, так как приведенные *l*_{ср.} меньше сумм ковалентных радиусов соответствующих атомов: *r*_{Pt}+*r*_{Se} = 2.549, *r*_{Pt}+*r*_N = 2.114 Å [23]. По сравнению с комплексом **2** [24] в комплексе **1** наблюдается незначительное увеличение средней длины связи Pt–Se (Δ = 0.032 Å), а связи Pt–N в обоих комплексах в пределах ошибки измерения 3σ одинаковы.

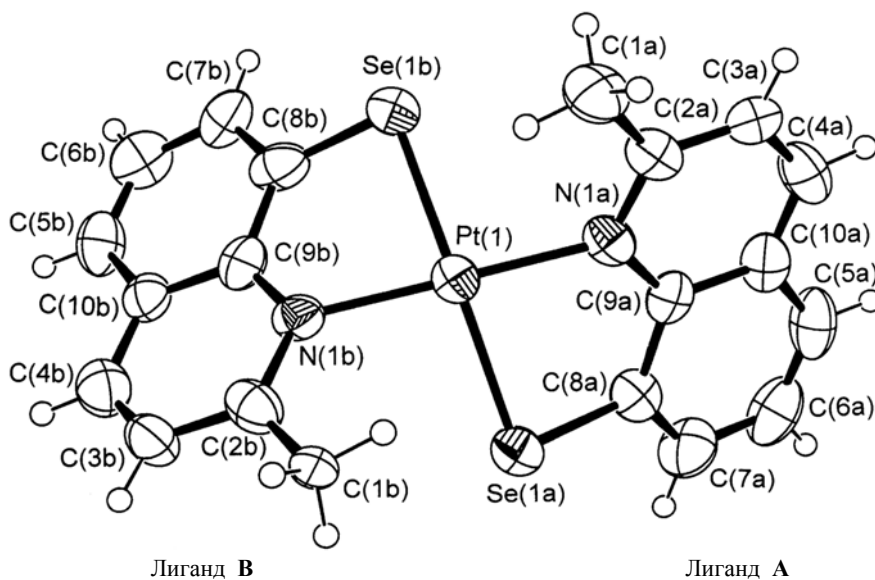


Рис. 1. Общий вид комплекса Pt[(2-Me)C₉H₅NSe]₂ с обозначениями атомов

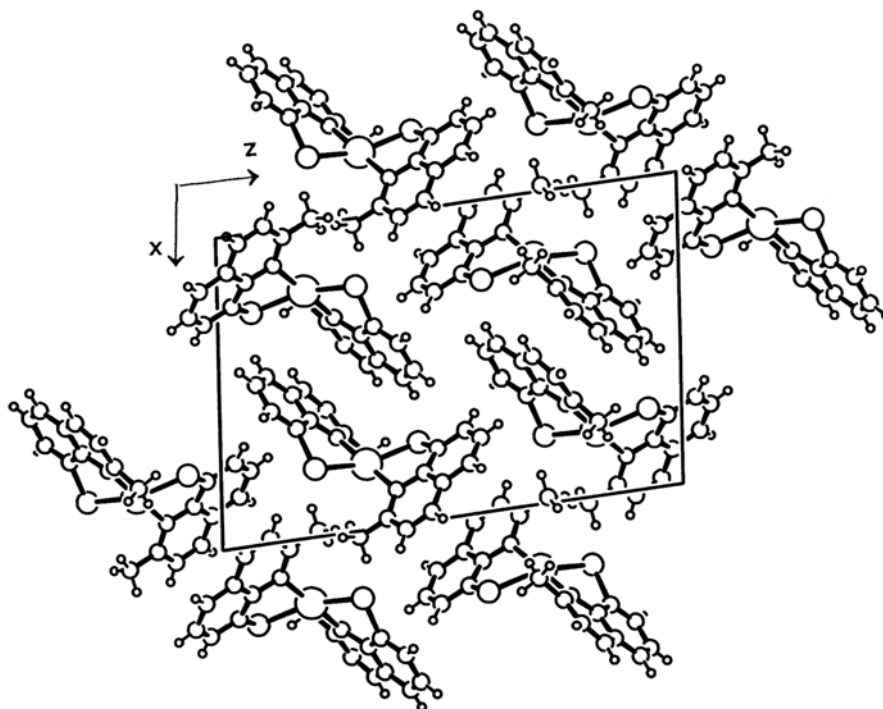


Рис. 2. Проекция комплекса $\text{Pt}[(2\text{-Me})\text{C}_9\text{H}_5\text{NSe}]_2$ на плоскость xz

Искажением центрального узла комплекса ($\text{Pt} + 2\text{Se} + 2\text{N}$) является нарушение его планарности: отклонения атомов $\text{Pt}(1)$, $\text{Se}(1a)$, $\text{Se}(1b)$, $\text{N}(1a)$, $\text{N}(1b)$ от среднеквадратической плоскости атомов ($2\text{Se} + 2\text{N}$) составляют, соответственно, $0.4145(5)$, $-0.0072(14)$, $-0.0084(15)$, $0.378(10)$, $0.377(10)$ Å, "толщина" координационного узла ($\text{Pt} + 2\text{Se} + 2\text{N}$) равна ~ 0.5 Å. Искажение узла носит пирамидальный характер, на что указывают диэдрический угол θ между координационными плоскостями $\text{Se}(1a)\text{Pt}(1)\text{N}(1a)$ и $\text{Se}(1b)\text{Pt}(1)\text{N}(1b)$ равный $19.97(10)^\circ$ и диагональные углы ω $\text{Se}(1a)\text{Pt}(1)\text{Se}(1b) = 160.05(5)^\circ$ и $\omega \text{N}(1a)\text{Pt}(1)\text{N}(1b) = 178.1(4)^\circ$. Интересно, что между более сильными связями $\text{Pt}-\text{Se}$ происходит уменьшение диагонального угла. Уменьшение степени сопряжения связей

Характерные длины связей (l) и валентные углы (ω) в комплексе $\text{Pt}[(2\text{-Me})\text{C}_9\text{H}_5\text{NSe}]_2$

Связь	l , Å	Угол	ω , град.
$\text{Pt}(1)-\text{Se}(1a)$	2.438(2)	$\text{Se}(1a)\text{Pt}(1)\text{N}(1a)$	84.0(3)
$\text{Pt}(1)-\text{Se}(1b)$	2.435(2)	$\text{Se}(1b)\text{Pt}(1)\text{N}(1b)$	84.9(3)
$\text{Pt}(1)-\text{N}(1a)$	2.036(11)	$\text{Se}(1a)\text{Pt}(1)\text{Se}(1b)$	160.05(5)
$\text{Pt}(1)-\text{N}(1b)$	2.063(11)	$\text{N}(1a)\text{Pt}(1)\text{N}(1b)$	178.1(4)
$\text{Se}(1a)-\text{C}(8a)$	1.923(13)	$\text{Pt}(1)\text{Se}(1a)\text{C}(8a)$	91.6(4)
$\text{Se}(1b)-\text{C}(8b)$	1.86(2)	$\text{Pt}(1)\text{Se}(1b)\text{C}(8b)$	90.2(4)

отражается в спектральных свойствах комплекса **1**. Для него характерен

значительный гипсохромный сдвиг максимумов поглощения по отношению к максимумам поглощения комплекса **2**: в хлороформе комплекс **1** поглощает при 442 и 545 нм, а комплекс **2** – при 588 нм. Однако сохраняется условной планарности координационного узла (Pt + 2Se + 2N) и постоянство длин связей Pt–Se и Pt–N в комплексе **1**, также как в изоструктурном комплексе Pt[(2-Me)C₉H₅NS]₂ (**3**), говорит в пользу дополнительного π-связывания в связи Pt–Se.

Стерические затруднения, вызванные присутствием группы 2-Me в лигандах, компенсируются перегибами пятичленных металлациклов по линии Se...N. Диэдрические углы между плоскостями SePtN и SeCCN (рис. 1) составляют 30.2(4)° (лиганд **A**) и 146.1(3)° (лиганд **B**), они являются наибольшими, характеризующими деформацию металлациклов в структурах исследованных хинолин-8-тиолатов и хинолин-8-селенолатов. В результате упомянутых угловых изменений плоскости хинолиновых фрагментов в комплексе **1**, так же как в комплексе **3** расположены приблизительно перпендикулярно ($\theta = 102.2(3)^\circ$) по сравнению с планарным комплексом **2** ($\theta = 180^\circ$). Можно сказать, что суммарно стерические затруднения, вызванные группой 2-Me в лигандах, более существенно влияют на пространственное расположение атомов периферической части комплекса **1** и, следовательно, его упаковку в кристаллической структуре.

В лигандах молекулы **1** длина связей Se–C (см. таблицу) различна ($\Delta = 0.063 \text{ \AA}$, $l_{\text{cp.}} = 1.892 \text{ \AA}$), она меньше длины аналогичных связей в комплексе **2** ($l_{\text{cp.}} = 1.858(4) \text{ \AA}$), одинакова с длиной связи Csp^2 –Se(II), приведенной в обобщении [25], и сохраняет тенденцию к двоевязыванию, так как заметно меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{Se}} + r_{\text{C}} = 1.933 \text{ \AA}$ [23]). Валентный угол $\omega_{\text{cp.}} \text{ PtSeC} = 90.9^\circ$, свидетельствует об октаэдрическом расположении электронов внешнего слоя атома селена и возможности дополнительного π-связывания в связи Pt–Se.

Хинолиновые фрагменты в пределах $\pm 0.12 \text{ \AA}$ плоские. Атомы платины и селена отклонены от среднеквадратичных плоскостей этих фрагментов в противоположные стороны: Pt(1) $-0.571(1)$, Se(1a) $0.468(1) \text{ \AA}$ (лиганд **A**), Pt(1) $0.697(1)$, Se(2) $-0.436(2) \text{ \AA}$ (лиганд **B**).

Строение хинолиновых фрагментов обычное, однако с учетом точности определения длин связей можно сказать, что не обнаруживается выраженное диспропорционирование связей N–C(2) и N–C(9) ($l_{\text{cp.}} = 1.36$ и 1.38 \AA соответственно). Укорочены чередующиеся связи C(3)–C(4), C(5)–C(6), C(7)–C(8) ($l_{\text{cp.}} = 1.38 \text{ \AA}$). По отношению к длине связи C–C, $l_{\text{cp.}} = 1.40 \text{ \AA}$, центральная связь C(4)–C(9) незначительно удлинена ($l_{\text{cp.}} = 1.43 \text{ \AA}$). Максимальное отклонение некоторых углов ССС от 120° достигает 6° .

Следует отметить, что полученные значения длин связей и валентных углов включают неточность, вызванную качеством использованного монокристалла. В связи с этим не было проведено, как в работе [24], графическое количественное сопоставление экспериментальных и теоретических длин связей и Pt–Se, Pt–S, Pt–O, Se–C, S–C, O–C.

Наличие группы 2-Me в лиганде комплекса **1** существенно меняет упаковку молекул в кристаллической структуре: комплексы **1**

располагаются, соответственно, пространственной группе $P2_1/b$, а комплексы **2** – пространственной группе $P\bar{1}$.

Кристаллическая структура **1** довольно рыхлая, вычисленная плотность комплекса **1** – 2.331 г/см^3 (для комплекса **2** – 2.550 г/см^3). Обнаружено только несколько незначительно сокращенных межмолекулярных расстояний: C(3a)...C(10a) ($1-x, -1/2+y, 1/2-z$) 3.494 и C(3b)...C(8b) ($2-x, -y, 1-z$) 3.487 \AA .

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение, что в ряду комплексов Pt[(2-Me)C₉H₅NSe]₂ (**1**), Pt(C₉H₆NSe)₂ (**2**), Pt[(2-Me)C₉H₅NS]₂ (**3**), Pt(C₉H₆NS)₂ (**4**) прослеживаются следующие закономерности: 1) в аналогичных комплексах типичного переходного металла платины замена лигандного атома серы на селен не вызывает изменения молекулярной и кристаллической структуры, поэтому комплексы **1, 3**, а также комплексы **2, 4** изоструктурны; 2) присутствие группы 2-Me в лиганде комплекса **1**, так же как и комплекса **3**, вызывает изменения молекулярной и кристаллической структуры, в связи с чем планарные центросимметричные комплексы **2, 4** с центросимметричным *транс*-квадратным окружением (2Se(S)+2N) атома платины кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$, а асимметричные комплексы **1** и **3** с незначительно пирамидально искаженным *транс*-квадратным окружением (2Se(S)+2N) атома платины и угловым расположением лигандов – в пространственных группах $P2_1/c$ и $P2_1/b$ соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис(2-метилхинолин-8-селенолато)платина (1) синтезирована по методу [20].

Рентгеноструктурный анализ комплекса 1. Монокристаллы комплекса **1** выращены медленным охлаждением его нагретого насыщенного раствора в хлороформе. Дифракционная картина для монокристалла **1** измерена при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ на автоматическом дифрактометре Bruker–Nonius КарраCCD с применением сканирования по φ и ω (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) до $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$. Монокристаллы **1** принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$. Параметры кристаллической решетки: $a = 12.5661(7)$, $b = 7.8072(5)$, $c = 18.6684(12) \text{ \AA}$; $\beta = 97.328(2)^\circ$; $V = 1816.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $M_r = 637.36$, $D_x = 2.331 \text{ г/см}^3$, $\mu = 11.737 \text{ мм}^{-1}$. Молекулярная структура соединения **1** установлена методом тяжелого атома и уточнена МНК по 4086 отражениям с $I > 2\sigma(I)$ до $R = 0.0629$ ($wR_2 = 0.1438$) в анизотропном приближении для неводородных атомов с учетом координат атомов водорода, рассчитанных из геометрических соображений. Использованы программы [26, 27].

Кристаллографические характеристики, координаты атомов и их температурные параметры, длины связей, значения валентных углов в комплексе **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 722430).

Авторы выражают благодарность Латвийскому совету по науке за финансирование работы (проект № 05.1552).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. П. Стурис, Ю. А. Банковский, Л. Я. Печ, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 259 (1990).
 2. О. Г. Матюхина, И. Р. Берзиня, Ю. А. Бапковский, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 149 (1985).
 3. L. Pech, Yu. Bankovsky, E. Silina, *Latv. ķīmijas žurn.*, 43 (1999).
 4. Я. К. Озолс, А. Д. Озола, А. Ф. Иевиньш, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 648 (1973).
 5. А. Д. Озола, Я. К. Озолс, А. Ф. Иевиньш, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 662 (1973).
 6. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, Э. Я. Силинь, В. К. Бельский, Н. А. Соболев, А. П. Стурис, *Latv. ķīmijas žurn.*, 203 (2001).
 7. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, А. А. Кемме, Э. Я. Силинь, Я. В. Ашакс, А. П. Стурис, *Latv. ķīmijas žurn.*, 19 (2000).
 8. Л. Я. Печ, Я. К. Озолс, А. Ф. Иевиньш, А. П. Стурис, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 635 (1976).
 9. Yu. A. Bankovsky, Ya. E. Lējējs, L. J. Pech, Ya. V. Ashaks, I. R. Bērziņa, D. E. Zaruma, E. J. Siliņa, M. A. Sīgule, A. P. Stūris, in: *Abstracts of XVI Mendelejev Congress on General and Applied Chemistry*, Moscow, 1998, p. 36.
 10. Ю. А. Банковский, *Latv. ķīmijas žurn.*, 344 (2002).
 11. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, А. А. Кемме, А. П. Стурис, *Latv. ķīmijas žurn.*, 392 (1991).
 12. Л. Я. Печ, А. П. Стурис, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 493 (1978).
 13. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, А. Н. Соболев, В. С. Фундаменский, А. П. Стурис, В. Н. Пурмаль, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 37 (1987).
 14. Л. Я. Печ, Я. К. Озолс, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, А. П. Стурис, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 549 (1980).
 15. Л. Я. Печ, Я. К. Озолс, В. С. Фундаменский, А. П. Стурис, *Журн. структур. химии*, **23**, 114 (1982).
 16. А. Д. Озола, Я. К. Озолс, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, Я. В. Ашакс, Ю. А. Банковский, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 295 (1986).
 17. L. Pech, Yu. Bankovsky, A. Kemme, V. Belsky, J. Ashaks, E. Silina, *Latv. ķīmijas žurn.*, 339 (2003).
 18. Л. Я. Печ, Я. К. Озолс, И. В. Тетере, А. П. Стурис, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 161 (1981).
 19. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, И. Р. Берзиня, Я. В. Ашакс, Э. Я. Силинь, *Latv. ķīmijas žurn.*, 359 (2002).
 20. Э. Лукевиц, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Я. Ашакс, Д. Зарума, *ХГС*, 59 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 53 (2006)].
 21. Я. Ашакс, Ю. Банковский, Д. Зарума, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Э. Лукевиц, *ХГС*, 905 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 776 (2004)].
 22. Э. Лукевиц, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Д. Зарума, Я. Ашакс, *ХГС*, 870 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 761 (2006)].
 23. Дж. Кемпбел, *Современная общая химия*, Мир, Москва, 1975, т. 1, с. 415.
 24. L. Pech, V. Belsky, A. Stash, J. Ashaks, E. Silina, Yu. Bankovsky, *Latv. ķīmijas žurn.*, 237 (2003).
 25. 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).
26. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, *maXus. Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*. Brucker Nonius,

Delft, The Netherlands, Mac Sci., Japan, 1999.
27. Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzimology*, vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Pt A, C. W. Carter Jr., R. M. Sweet (Eds.), Acad. Press, New York, 1997, p. 307.

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

*Поступило 09.06.2008
После доработки 11.09.2009*

^a*Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006, Латвия
e-mail: serg@osi.lv*

^b*Институт физики твердого тела
Латвийского университета,
Рига LV-1063, Латвия*
