

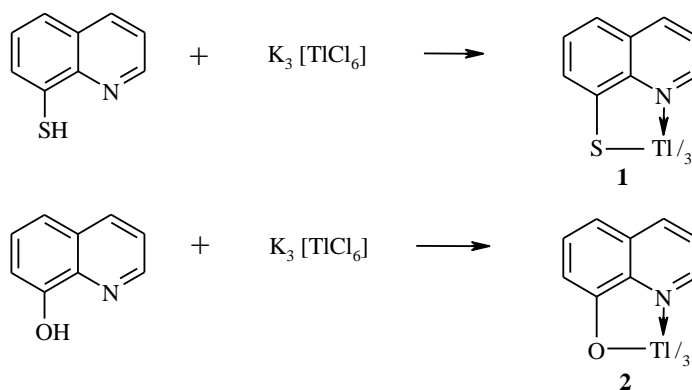
Л. Печ, Ю. Банковский, А. Кемме<sup>а</sup>, В. Бельский<sup>б</sup>,  
Э. Силинь, Я. Ашакс

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.

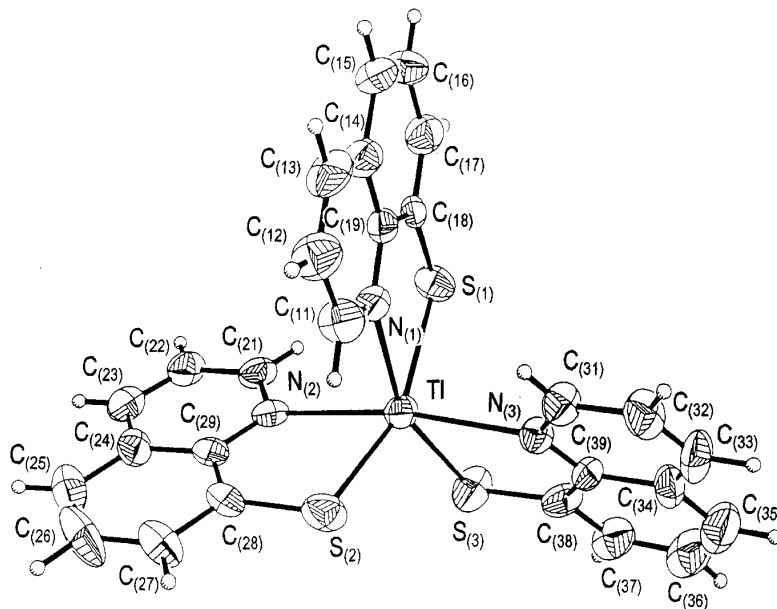


Рис. 1. Пространственная модель молекулы соединения **1** с обозначением атомов

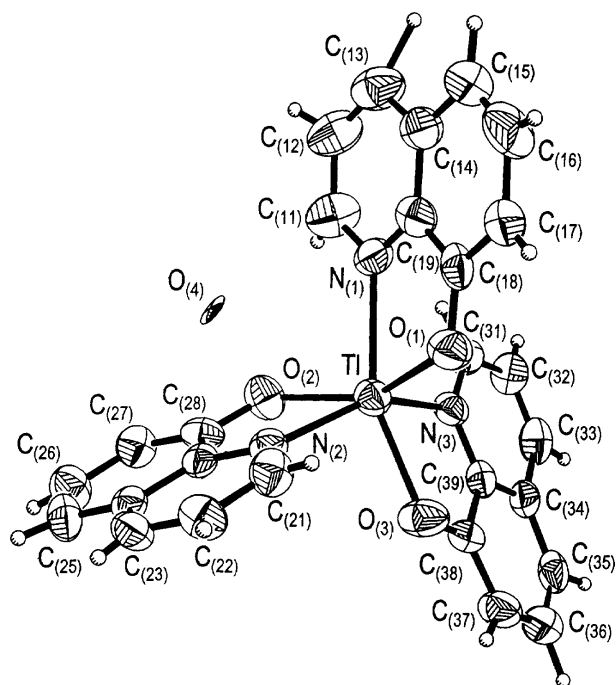


Рис. 2. Пространственное строение соединения **2** с обозначениями атомов

Валентные углы атомов Tl в соединениях 1 и 2

Соединение 1	$\omega$ , град.	Соединение 2	$\omega$ , 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-меркаптохинолинов переходных (Co, Rh, Ir) и непременных (Ga, In) элементов. Различия асимметричного октаэдрического окружения центрального атома в комплексах переходных и непременных

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 удлиненные 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  $S(O)\text{--Tl--}S(O)$ <sup>□</sup>,  $S(O)\text{--Tl--}N$  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 искаженную 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)
$\alpha$ , град.	108.69(2)	90
$\beta$ , град.	99.07(2)	118.50(3)
$\gamma$ , град.	91.45(3)	90
Объем ячейки, $V$ , Å <sup>3</sup>	1206.9(5)	4500.1(16)
Число молекул в ячейке, $Z$	2	8
Плотность, $d$ , г/см <sup>3</sup>	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; H<sub>2</sub>O 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; H<sub>2</sub>O 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 $\alpha$  излучение, графитовый монохроматор,  $2\theta_{max}$  50°), на автоматических 4-кружных дифрактометрах: Syntex P2<sub>1</sub> – (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 17<sup>th</sup> 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*

<sup>a</sup>*Латвийский институт органического  
синтеза, Рига LV-1006, Латвия*

<sup>b</sup>*ГНЦ РФ НИХФИ им. Л. Я. Карпова,  
Москва 103064, Россия*