

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИ(2-ФЕНИЛ-8-ХИНОЛИЛ)ДИСЕЛЕНИДА И БИС[(2-ФЕНИЛ-8-ХИНОЛИЛ)СЕЛЕНОЛАТА] ЦИНКА

Синтезированы ди(2-фенил-8-хинолил)диселенид $[2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_5\text{NSe}]_2$ и бис-[(2-фенил-8-хинолил)селенолат] цинка $\text{Zn}[2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_5\text{NSe}]_2$. Методом РСА определено молекулярное и кристаллическое строение соединений. Сопоставляется строение лиганда 2-фенил-8-хинолилселенола в молекулах ди(2-фенил-8-хинолил)диселенида и внутримолекулярного соединения цинка. Обсуждается влияние фенильной группы в положении 2 хинолинового ядра на формирование молекул и упаковку их в кристаллической структуре.

Ключевые слова: внутримолекулярные соединения (2-фенил-8-хинолил)селенолатов, ди(2-фенил-8-хинолил)диселенид, комплексы цинка, молекулярное и кристаллическое строение.

Синтез и определение строения ди(2-фенил-8-хинолил)диселенида $[2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_5\text{NSe}]_2$ (**1**) и бис[(2-фенил-8-хинолил)селенолата] цинка $\text{Zn}[2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_5\text{NSe}]_2$ (**2**) проведено в рамках поиска и исследования свойств функциональных комплексных соединений. Интерес представляют как различающиеся физико-химические свойства реагента 2-фенил-8-хинолилселенола и его внутримолекулярных соединений [1, 2], так и возможность наличия обнаруженной у других 2-замещённых 8-хинолилселенолатов [3] и ди(8-хинолил)сульфидов [4], биологической активности.

Молекулярное и кристаллическое строение соединений **1** и **2** (рис. 1) определено методом РСА (табл. 1). Молекула **1** имеет собственную симметрию C_2 , так как середина связи Se–Se расположена на оси вращения второго порядка. Соединение изоструктурно с соответствующим серусодержащим аналогом $[2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_5\text{NS}]_2$ [5]. Геометрия молекулы не отличается от геометрии производных ди(8-хинолил)дисульфидов с экваториальной конформацией [5–7]. Связи Se(1)–Se(1') 2.3192(8) и Se(1)–C(8) 1.928(4) Å имеют ковалентный характер, так как их длина в пределах ошибки соответствует сумме ковалентных радиусов соответствующих атомов $\Sigma_{\text{KR}} (R_{\text{Se}} + R_{\text{Se}} = 2.322$ и $R_{\text{Se}} + R_{\text{C}} = 1.933$ Å) [8]. Валентный (ω) угол Se(1')Se(1)C(8) 102.1(1)° указывает на sp^3 -гибридизацию атомов селена, согласно которой взаимное пространственное расположение атомов центральной части молекулы характеризует торсионный (τ) угол C(8')Se(1')Se(1)C(8) 97.18(26)°, и хинолиновые циклы перпендикулярны

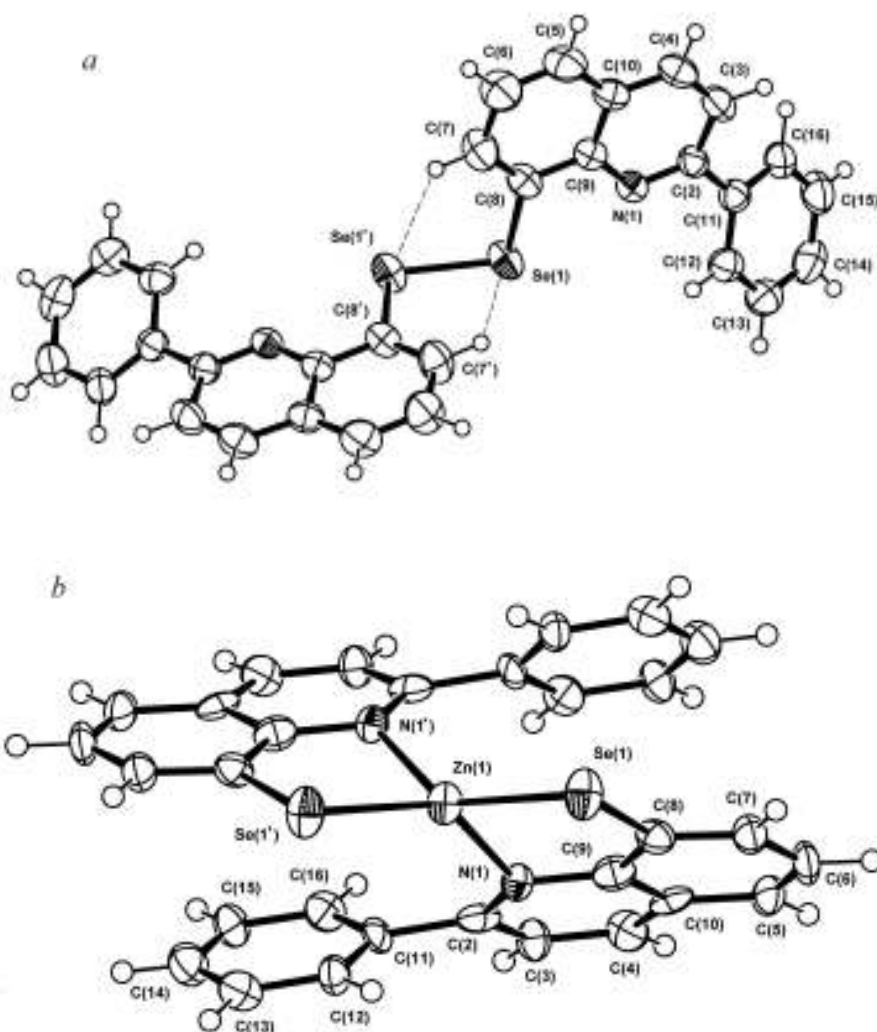
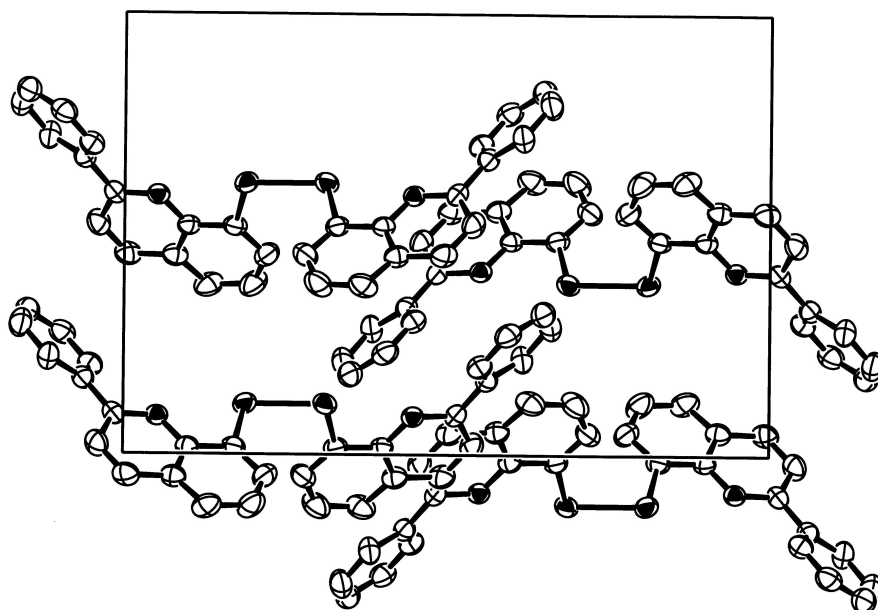


Рис. 1. Общий вид молекулы $[2-(C_6H_5)C_9H_5NSe]_2$ (1) (a) и комплекса $Zn[2-(C_6H_5)C_9H_5NSe]_2$ (2) (b) с обозначениями атомов; координаты атомов Se(1') и т. д. связаны с исходными координатами осью симметрии

(двугранный (φ) угол между ними $90.7(2)^\circ$). Торсионный угол $Se(1')Se(1)C(8)C(7)$, τ $11.15(45)^\circ$ указывает, что в экваториальной конформации молекулы **1** связь $Se(1)-Se(1')$ лежит приблизительно в плоскостях хинолиновых колец. Плоскость $Se(1')Se(1)C(8)$ образует с плоскостью хинолинового цикла диэдрический (φ) угол $11.582(4)^\circ$. Такому расположению способствуют пара слабых внутримолекулярных контактов $Se(1)\cdots C(7')$ $3.437(5)$ и $Se(1)\cdots H(7')$ $2.875(7)$ Å (рис. 1a). Согласно [9], сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $r_{Se} + r_C = 3.60$ и $r_{Se} + r_H = 3.10$ Å. При длине связи $C(7)-H(7')$ 0.96 Å угол $Se(1)H(7')C(7')$ ω $118.5(6)^\circ$, и фрагменты $Se(1)\cdots H(7)-C(7) = Se(1)\cdots H(7)-C(7)$ можно интерпретировать как слабые внутримолекулярные водородные связи. О внутримолекулярном напряжении в молекуле свидетельствуют также заметно различающиеся значения углов $Se(1)C(8)C(7)$ $126.1(3)^\circ$ и $Se(1)C(8)C(9)$ $113.4(3)^\circ$, $\Delta = 12.7(3)^\circ$.

a



b

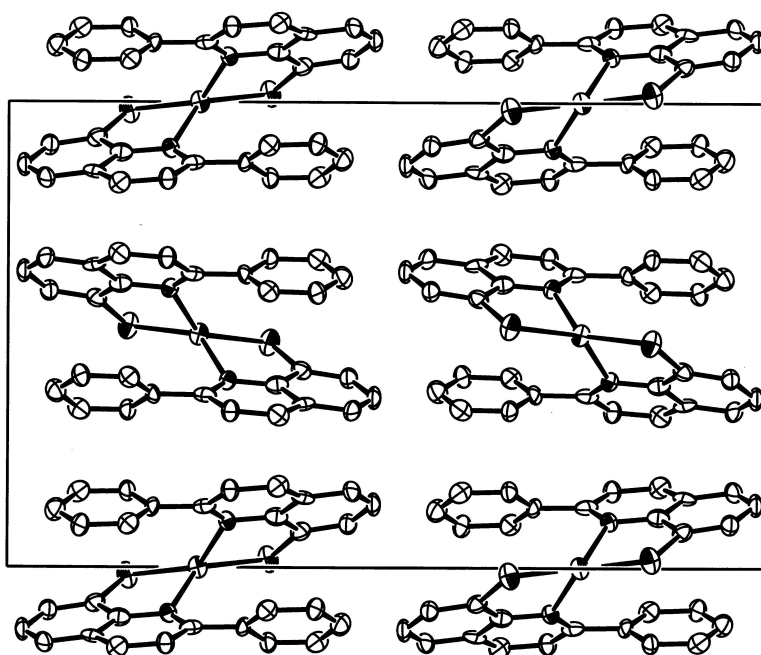


Рис. 2. Проекция на плоскость (1 0 0) кристаллических структур $[2-(C_6H_5)C_9H_5NSe]_2$ (1) (a) и $Zn[2-(C_6H_5)C_9H_5NSe]_2$ (2) (b) (атомы водорода молекул не показаны)

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры эксперимента для соединений 1 и 2

Параметр	Соединение 1	Соединение 2
Брутто-формула	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ Se ₂	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ Se ₂ Zn
M _r	566.424	631.794
Температура, К	293	173
Кристаллическая сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>	<i>Pcan</i>
Параметры элементарной ячейки:		
<i>a</i> , Å	10.0569(2)	8.3345(5)
<i>b</i> , Å	12.7926(3)	13.2094(8)
<i>c</i> , Å	18.5909(5)	21.670(2)
<i>V</i> , Å ³	2391.79(10)	2385.7(3)
Число молекул в элементарной ячейке	4	4
Вычисленная плотность кристаллов, г/см ³	1.573	1.759
Коэффициент поглощения, μ, мм ⁻¹	3.113	4.10
Размеры кристалла, мм	0.22×0.17×0.16	0.01×0.12×0.19
Число рефлексов		
независимых	4340	3152
<i>c I</i> > 2σ (<i>I</i>),	2484	–
<i>c I</i> > 3σ (<i>I</i>)	–	1257
Число уточняемых параметров	154	159
Окончательный фактор расходимости, <i>R</i>	0.068	0.045

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей (*l*) в Zn-тетраэдрах
и в 2-фенил-8-хинолилселеноле для соединений 1–3

Связь	<i>l</i> , Å		
	1	2	3
Se–C(8)	1.9284(9)	1.895(4)	–
N(1)–C(2)	1.320(4)	1.347(5)	–
N(1)–C(9)	1.378(4)	1.404(5)	–
C(2)–C(11)	1.478(5)	1.488(5)	–
N(1)–C(12)	2.845(5)	2.956	–
C(3)–C(16)	3.019(5)	3.032	–
Zn–Se	–	2.3789(5)	2.3679
Zn–N	–	2.127(3)	2.055

Значения некоторых углов* в Zn-тетраэдрах
и в 2-фенил-8-хинолилселеноле для соединений 1–3

Угол	ω, град		
	1	2	3
C(2)N(1)C(9)	118.8(3)	119.5(3)	
C(7)C(8)C(9)	120.5(4)	117.3(4)	
SeC(8)C(7)	126.1(3)	120.7(3)	
SeC(8)C(9)	113.4(3)	122.0(3)	
SeZnN _{хел.}		88.62(6)	89.5
SeZnSe		115.62(7)	141.3
NZnN		94.1(2)	107.8
SeZnN _{межлг.}		138.57(7)	113.5

* φ, град: 1 – 32.2(1); 2 – 44.66(4); θ, град: 2 – 57.93(5); 3 – 88.7

Двугранный угол между фенильным и хинолиновым кольцами в лиганде составляет 32.2(1)°. Фенильное кольцо слегка повернуто в сторону азота, несимметричный наклон характеризует расстояния N(1)⋯C(12) 2.845(5) и C(3)⋯C(16) 3.019(5) Å. При имеющейся ориентации расстояние N(1)⋯C(12) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов N и C (3.25 Å) [9]. Остальная геометрия фрагмента N(1)⋯H(12)–C(12): расстояния C(12)–H(12) 0.961(9) и N(1)⋯H(12) 2.559(7) Å, угол N(1)⋯H(12)–C(12) 97.0(4)° – позволяет интерпретировать его как слабую внутримолекулярную водородную связь, которая может влиять на ориентацию фенильных колец в молекуле 1.

Молекулы 1 в кристаллической структуре (рис. 2a) упакованы посредством межмолекулярных контактов C⋯C в пределах от 3.419 до 3.538 Å. Самые короткие контакты имеются между атомами молекул, связанными центром симметрии: C(9)⋯C(12) 3.419, C(10)⋯C(12) 3.488 (координаты второго атома: 1–x, 1–y, –z), C(4)⋯C(4) (–x, 1–y, –z) 3.451 Å.

Кристаллическую структуру 2 образуют нейтральные комплексы Zn[2-(C₆H₅)C₉H₅NSe]₂, где два лиганда бидентатно через атомы Se и N связаны с атомом цинка (рис. 1b). Атом Zn занимает частную позицию на кристаллографической оси 2, и комплекс 2, подобно молекуле 1, имеет собственную симметрию C₂. Соединение 2 изоструктурно с серусодержащим аналогом Zn[2-(C₆H₅)C₉H₅NS]₂ [10].

В комплексе 2, так же как в известных 8-хинолилселенолатах цинка – Zn(C₉H₆NSe)₂ (3) [11] и Zn[(2-CH₃)C₉H₅NSe]₂ [12], координационный полиэдр атома Zn – искажённый тетраэдр (2Se + 2N). В отличие от комплекса 3 и других внутрикомплексных соединений цинка в комплексе 2 тетраэдр ещё и уплощён, диэдрический угол между координационными плоскостями SeZnN, θ = 57.92(5)° (в идеальном тетраэдре θ = 90°). Обычно катион имеет организующую роль в формировании комплексных соединений. Однако сравнение геометрических параметров Zn-тетраэдра в

комплексе **2** и в ранее исследованом комплексе **3** (табл. 2) показывает существенное влияние фенильного заместителя в лиганде на строение комплекса. Наблюдается изменение характера связи Zn–N и распределения угловых параметров координационного окружения центрального атома. Атом Zn образует две прочные ковалентные связи Zn–Se 2.3789(5) Å ($\Sigma_{KR} = R_{Zn} + R_{Se} = 2.494$ Å). Ослабление связи Zn–N 2.127(3) Å ($\Sigma_{KR} = R_{Zn} + R_N = 2.059$ Å) вызвано отталкиванием атомов Zn и H(12) (3.04 Å), и они, в отличие от ковалентных связей Zn–N_{ср} 2.055 Å в комплексе **3**, имеют координационный характер. Основной вклад в искажение Zn-тетраэдра вносят межлигандные углы: в комплексе **2** по сравнению с комплексом **3** наблюдается сильное уменьшение межлигандного угла Se(1)ZnSe(1') (115.62(7)° в **2** и 141.3° в **3**) и заметное – угла N(1)ZnN(1') (94.1(2)° – в **2** и 107.8° – в **3**).

Строение комплекса **2** определено π – π -взаимодействием между почти параллельно расположенным хинолиновым циклом одного лиганда и фенильным другого (диэдрический угол составляет 6.1(1)°). Кратчайшее межмолекулярное расстояние C(6)⋯C(14) между ними составляет 3.657 Å. В результате атом цинка отклонен от хинолиновых плоскостей на 0.579(1) Å в сторону соседнего лиганда, и пятичленные металлациклы SeZnNCC имеют конформацию *конверта* с углом перегиба по линии Se⋯N равным 18.3(1)°. Диэдрический угол между хинолиновыми плоскостями по сравнению с углом θ уменьшается до 42.5(1)°. Диэдрический угол ϕ между плоскостями хинолинового и фенильного циклов увеличен по сравнению с таковым в молекуле **1** и составляет 44.7(1)°.

Комплексы **2** в кристаллической структуре (рис. 2b) упакованы посредством межмолекулярных контактов C(4)⋯C(8) 3.416, C(4)⋯C(9) 3.435 (координаты второго атома: $x-1/2, 1/2-y, -z$), C(7)⋯C(7) ($1-x, y, 1/2+z$) 3.476 Å.

В общих чертах строение лиганда в соединениях **1** и **2** существенно не различается. Длины связей и значения валентных углов лежат в пределах, обнаруженных в хинолиновых и фенильных кольцах. Из табл. 2 видно, что в комплексе **2** происходит усиление ковалентной связи Se–C, что согласуется с уменьшением внутрициклического угла C(7)C(8)C(9). В комплексе **2** удлинены связи типа C(2)–C(11) и N–C. Об отсутствии внутримолекулярного взаимодействия Se⋯C(7) в комплексе свидетельствует выравнивание значений углов SeC(8)C(7) и SeC(8)C(9). В комплексе **2** с увеличением диэдрического угла ϕ увеличивается максимальное отклонение атомов углерода фенильного кольца от плоскости хинолинового кольца: C(15) –0.890(5), C(16) –0.793(4) в молекуле **1**, C(12) –1.126(1), C(13) –1.257(1) Å в комплексе **2**.

В заключение следует отметить, что присутствие заместителя 2-фенил-группы в лиганде сопровождается существенными изменениями строения координационного узла (Zn + 2Se + 2N) комплекса. Изменения строения лиганда в комплексе происходит согласно влиянию природы центрального атома. Увеличение угла ϕ свидетельствует об увеличении π – π -связывания между хинолиновым и фенильным циклами в комплексе **2**. Молекулы **1** и **2** имеют одинаковую собственную симметрию C_2 и кристаллизуются в одной и той же пространственной группе (в разных установках).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В смеси 5 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл 50% гипофосфористой кислоты при нагревании растворяют 0.2 г (0.35 ммоль) ди(2-фенил-8-хинолил)диселенида (**1**) [3] и прибавляют 20 мл этанола. В 10 мл этанола растворяют 0.075 г (0.35 ммоль) $Zn(MeCOO)_2 \cdot 2H_2O$, прибавляют 20 мл концентрированного раствора ацетата натрия и полученный раствор прибавляют к ранее приготовленному раствору реагента **1**. Выпавший жёлтый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход комплекса **2** 0.2 г (93%).

Монокристаллы **1** выращены из хлороформа; монокристаллы **2** – из хлороформных растворов.

Дифракционная картина монокристаллов **1** и **2** измерена на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius КарраCCD с применением сканирования по φ и ω (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) до $2\theta_{max} = 60.0^\circ$ (**1**) и 55.0° (**2**). Применение низкотемпературного эксперимента для комплекса **2** связано с малыми размерами монокристаллов. Для расчёта поправки на поглощение рентгеновских лучей монокристаллом использована программа NUMABS в программном комплексе *maXus* [13]. Молекулярная структура соединения **1** установлена прямым методом, соединения **2** – методом тяжелого атома и уточнена МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов с учётом координат атомов водорода, рассчитанных геометрически. Использованы программы *maXus* и *Denzo* [13, 14].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. В. Ашакс, Ю. А. Банковский, Д. Э. Зарума, *Latv. ķīm. žurn.*, 434 (2002).
2. Д. Э. Зарума, Ю. А. Банковский, Я. В. Ашакс, Э. Я. Силинь, *Latv. ķīm. žurn.*, 295 (2004).
3. Э. Лукевиц, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Я. Ашакс, Д. Зарума, *XГС*, 59 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 53 (2006)].
4. Э. Лукевиц, И. Шестакова, И. Домрачева, Э. Яценко, Д. Зарума, Я. Ашакс, *XГС*, 750 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 629 (2007)].
5. О. Г. Матюхина, Я. К. Озол, Я. В. Ашакс, Ю. А. Банковский, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 22 (1984).
6. О. Г. Матюхина, А. П. Стурис, Я. К. Озол, Ю. А. Банковский, И. В. Зуйка, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 15 (1984).
7. О. Г. Матюхина, Я. К. Озол, Б. Т. Ибрагимов, А. П. Стурис, Ю. А. Банковский, *Журн. структур. химии*, **26**, 121 (1985).
8. Дж. Кемпбел, *Современная общая химия*, Мир, Москва, 1975, т. 1, с. 415.
9. S. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, 2nd Ed., Oxford Univ. Press, 2002, p. 586.
10. И. Р. Берзиня, В. К. Бельский, А. К. Стурис, Я. В. Ашакс, Ю. А. Банковский, Л. Я. Печ, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 42 (1987).
11. L. Pech, J. Ashaks, V. Belsky, A. Stash, E. Silina, Yu. Bankovsky, *Latv. ķīm. žurn.*, 341 (2004).
12. Л. Печ, С. Беляков, Я. Ашакс, Э. Силинь, Д. Зарума, *XГС*, 123 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 106 (2007)].

13. 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, Jpn, 1999.
14. 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.

*Институт неорганической химии
Рижского технического университета,
ул. Мiera, 34, Саласпилс LV-2169, Латвия
e-mail: nki@nki.lv*

Поступило 11.06.2010

^a*Латвийский институт органического синтеза,
ул. Айзкрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия
e-mail: serg@osi.lv*

^b*Институт физики твёрдого тела
Латвийского университета,
ул. Кенгарага, 8, Рига LV-1063, Латвия*
