

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

**СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
2-МЕТИЛ-8-ХИНОЛИНСЕЛЕНОЛАТА ВИСМУТА $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$**

Синтезирован 2-метил-8-хинолинселенолат висмута $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$. Методом РСА определено строение комплекса. Обсуждается кристаллохимия 2-метил-8-хинолинселенолатов и -тиолатов висмута(III), сурьмы(III) и мышьяка(III) с учетом суммарного влияния замены лигандных атомов $\text{Se} \rightarrow \text{S}$, присутствия заместителя группы Me в положении 2 хинолинового ядра и неподеленной электронной пары центрального атома комплексов.

Ключевые слова: 2-метил-8-хинолинселенолаты и -тиолаты висмута(III), сурьмы(III) и мышьяка(III), неподеленная электронная пара, РСА.

Синтез и определение строения 2-метил-8-селенохинолината висмута $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$ (**1**) является продолжением систематических исследований строения внутрикомплексных соединений 8-гидроксихинолина, 8-хинолинтиола и -селенола. Комплекс **1** представляет интерес как внутрикомплексное соединение *p*-элемента группы V в неполновалентном состоянии, где кристаллохимически проявляется влияние взаимодействия НЭП и заместителя группы Me в положении 2.

Комплекс **1** синтезирован в мелкокристаллическом виде, исследована его цитотоксическая активность [1]. Молекулярная и кристаллическая структура комплекса **1** определена методом РСА (рис. 1 и 2).

Кристаллическая структура **1** состоит из нейтральных асимметричных комплексов $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$. Если молекула 8-хинолинселенолата висмута $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSe})_3$ (**2**) [2] (пространственная группа $R\bar{3}$) обладает собственной симметрией $\bar{3}$, то введение группы 2- CH_3 в хинолиновое ядро комплекса **1** приводит к потере симметрии молекулы и к разбросу длин однотипных валентных связей, величин валентных углов и, особенно, к изменению планарности пятичленных металлациклов. Атомы селена и азота трех лигандов 8-хинолинселенола бидентатно (N,Se-) координируют атом висмута и образуют искаженное октаэдрическое окружение (3Se + 3N) центрального атома (как обычно в комплексах мышьяка, сурьмы и висмута – симметричный изомер A [3]). Значения хелатных углов SeBi(1)N (табл. 1) колеблются в узких пределах ($\pm 2^\circ$) и составляют в среднем $\omega = 70.33^\circ$. Длины основных ковалентных связей Bi(1)–Se, $l_{\text{сред}} = 2.698 \text{ \AA}$ (табл. 1) различаются незначительно ($\Delta = 0.009 \text{ \AA}$), и незначительно меньше суммы ковалентных радиусов связанных атомов ($R_{\text{Bi}} + R_{\text{Se}} = 2.711 \text{ \AA}$ [4]). Длина связи Bi–Se согласуется с данными Кембриджского банка структурных данных (версия 5.26). Связи Bi(1)–Se

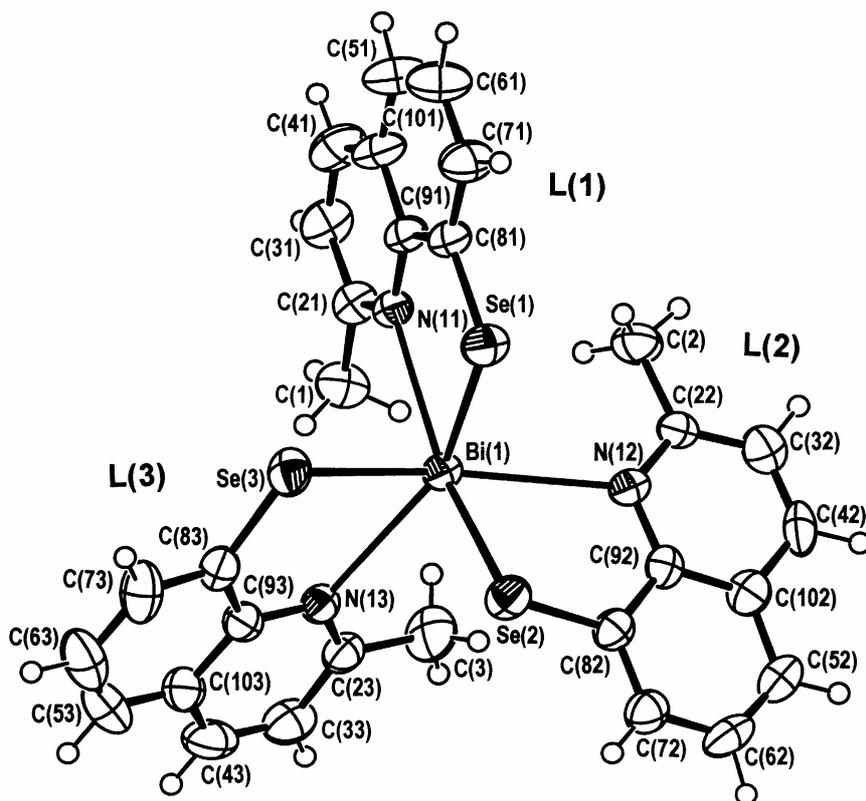


Рис. 1. Общий вид молекулярной структуры комплекса **1** с обозначением атомов и лигандов

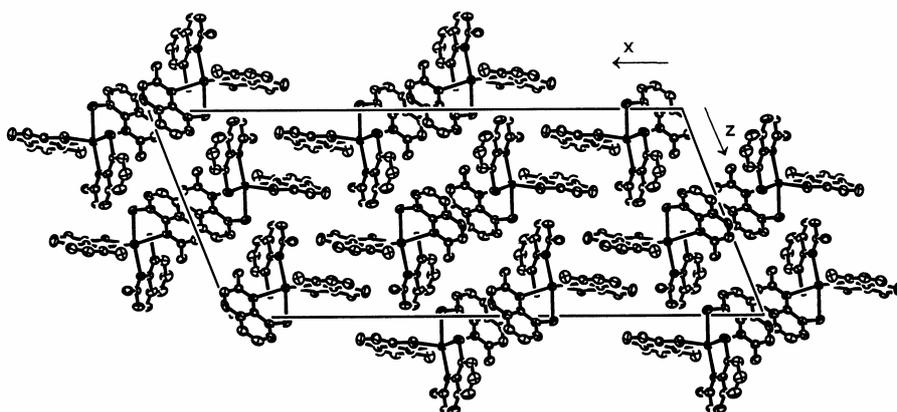


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры комплекса $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$ на плоскость (010) (атомы водорода молекул комплекса **1** не показаны)

расположены приблизительно под прямыми углами SeBi(1)Se, $\omega = 81.30(2)–91.64(2)^\circ$, ср. 87.68° и расположение атомов в фрагменте (Bi + 3Se) комплекса можно характеризовать как тригональную пирамиду с атомом висмута на вершине.

В *транс*-положении к основным ковалентным связям Bi(1)–Se расположены близкие по длине слабые координационные связи Bi(1)⋯N, $l_{\text{сред}} = 2.846 \text{ \AA}$ (табл. 1). Длина их сильно превышает сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов ($R_{\text{Bi}} + R_{\text{N}} = 2.276 \text{ \AA}$ [4]) и также значительно больше средней длины связей Bi⋯N в 8-хинолинселенате висмута ($l = 2.795(5) \text{ \AA}$). Величины двух углов NBi(1)N близки к тетраэдрическим, сумма углов NBi(1)N равна 335.40° . Наибольшие угловые отклонения ($16.7–29.2^\circ$) от идеального октаэдрического угла 180° показывают диагональные углы SeBi(1)N, $\omega_{\text{сред}} = 156.7^\circ$. Остальные межлигандные углы SeBi(1)N лежат в пределах от $70.07(11)$ до $88.26(13)^\circ$.

Атом висмута отдален от грани Se(1)/Se(2)/Se(3) октаэдра на $1.615(1) \text{ \AA}$, а от грани N(11)/N(12)/N(13) только на $-0.829(1) \text{ \AA}$. Обе грани почти параллельны (диздрический угол между их среднеквадратичными плоскостями составляет $6.9(1)^\circ$. Перпендикулярно плоскости N(11)/N(12)/N(13) имеется место для стереохимически активной НЭП. О существовании НЭП в такой форме свидетельствуют близкие по значению между собой три связи Bi(1)–Se, Bi(1)⋯N и соответствующие валентные углы. С учетом НЭП координационный полиэдр атома висмута – искаженный в грани N/N/N центрированный Ψ -октаэдр ($3\text{Se}+3\text{N}+\Psi$).

Т а б л и ц а 1

Некоторые характерные длины связей и значения валентных углов в комплексе Bi[C₉H₅(CH₃)NSe]₃ (1)

Связь	$l, \text{ \AA}$	Угол	$\omega, \text{ град.}$
Bi(1)–Se(1)	2.702(1)	Se(1)Bi(1)N(11)	71.6(1)
Bi(1)–Se(2)	2.698(1)	Se(2)Bi(1)N(12)	69.9(1)
Bi(1)–Se(3)	2.693(1)	Se(3)Bi(1)N(13)	69.5(1)
Bi(1)–N(11)	2.811(4)	Se(1)Bi(1)Se(2)	91.64(2)
Bi(1)–N(12)	2.850(4)	Se(1)Bi(1)Se(3)	81.30(2)
Bi(1)–N(13)	2.876(4)	Se(2)Bi(1)Se(3)	90.10(2)
Se(1)–C(8)*	1.902(5)–1.909(5)	N(11)Bi(1)N(12)	106.8(1)
Se(1)–C(8) ср.	1.905	N(11)Bi(1)N(13)	108.1(1)
N(1)–C(2)*	1.322(6)–1.322(8)	N(12)Bi(1)N(13)	120.5(1)
N(1)–C(2) ср.	1.322	Se(1)Bi(1)N(13)*(диагон.)	150.9 (1)–163.3(1)
N(1)–C(9)*	1.361(6)–1.370(6)	Se(1)Bi(1)N(13) ср.	156.70
N(1)–C(9) ср.	1.366	Bi(1)Se(1)C(8)*	101.32(15)–107.09(15)
C(9)–C(10)*	1.404(7)–1.421(6)	Bi(1)Se(1)C(8) ср.	104.20
C(9)–C(10) ср.	1.412		

* Диапазон значений одноименных длин связей и валентных углов в лигандах L(1), L(2), L(3).

Координационные плоскости SeBi(1)N центрального атома расположены приблизительно перпендикулярно, диэдрические углы между их среднеквадратичными плоскостями Se(1)Bi(1)N(11) и Se(2)Bi(1)N(12) составляют $85.16(4)^\circ$, между плоскостями Se(1)Bi(1)N(11) и Se(3)Bi(1)N(13) – $91.47(3)^\circ$ и между плоскостями Se(2)Bi(1)N(12) и Se(3)Bi(1)N(13) – $86.74(2)^\circ$.

Пятичленные металациклы K(1), K(2), K(3), включающие соответственно лиганды L(1), L(2), L(3), имеют разную конформацию. Металацикл K(1) практически планарный, атом висмута отклонен от плоскости лиганда L(1) на $0.019(1)$ Å. Металацикл K(2) имеет конформацию "конверта" с диэдрическим углом перегиба по линии Se...N, равным $28.92(4)^\circ$. Атом висмута отклонен от плоскости металацикла на $1.107(1)$ Å. Деформация металацикла K(3) небольшая, диэдрический угол перегиба по линии Se...N составляет $172.95(7)^\circ$, и атома висмута отклонен от плоскости соответствующего металацикла на $0.281(1)$ Å.

В отличие от комплекса **1** в комплексе **2** все три металацикла одинаковы и имеют конформацию *конверта* с диэдрическим углом перегиба по линии Se...N, равным $160.2(1)$. Отклонение атома висмута от плоскостей металациклов составляет $0.769(3)$ Å.

На примере сравнения строения пятичленных металациклов в комплексах **1** и **2** видно, что при незначительных дистанционных (разницы длин связей Bi–Se $\Delta = 0.013$, Bi...N $\Delta = 0.050$, Se–C $\Delta = 0.003$ Å) и угловых (разницы валентных углов SeBiN $\Delta = 0.43^\circ$, BiSeC $\Delta = 0.003^\circ$) различиях возможны разные изменения их планарности.

Причина этого явления – существование в металациклах, помимо ковалентных связей Bi–Se, слабых координационных связей Bi...N, позволяющих определенную степень свободы расположения хинолиновых ядер для образования межмолекулярного взаимодействия при кристаллизации вещества. Можно предполагать, что перегиб металациклов вызывает межмолекулярные контакты или π – π -взаимодействие.

В кристаллической структуре **1** хинолиновые кольца лиганда L(3) частично перекрываются с кольцом лиганда L(3) другой молекулы, связанной с первой центром инверсии [$[\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}]$]. Расстояние между центроидами шестичленных гетероциклов хинолиновой системы равно 3.639 Å, а диэдрический угол перегиба по линии Se...N соответствующего металацикла составляет $151.25(4)^\circ$. Наблюдается также частичное перекрывание кольца лиганда L(2) с этим же кольцом молекулы с координатами $\frac{1}{2}-x$; $-\frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}-z$.

В молекуле **1** средняя длина связи Se(1)–C(8) $l_{\text{сред}} = 1.905$ Å в пределах ошибки не отличается от таковой в комплексе **2** ($l = 1.910(7)$ Å). Она незначительно меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов ($R_{\text{Se}} + R_{\text{C}} = 1.933$ Å [4]), но в отличие от 8-хинолинселенолатов переходных металлов платины $l = 1.858(15)$ Å [5] и палладия $l = 1.881(4)$ Å [6], связь Se–C не проявляет тенденцию к двоевязанности.

Хинолиновые кольца в пределах ± 0.04 Å плоские и в общих чертах имеют обычное строение. Длина связей N(1)–C(2), $l_{\text{сред}} = 1.322$ Å больше двойной связи в комплексе **2** ($l = 1.301(9)$ Å), но меньше длины связей N(1)–C(9) $l_{\text{сред}} = 1.366$ Å. Среднее значение угла C(2)N(1)C(9) $\omega_{\text{сред}} = 119.6^\circ$ свидетельствует о малой доли участия атома азота в образовании

координационной связи $\text{Bi}\cdots\text{N}$. Укорочены чередующиеся связи $\text{C}(3)\text{--}\text{C}(4)$, $\text{C}(5)\text{--}\text{C}(6)$, $\text{C}(7)\text{--}\text{C}(8)$ ($l_{\text{сред}} = 1.371 \text{ \AA}$). Длины остальных связей лежат в пределах от 1.397(12) до 1.432(7) \AA . Средняя длина центральной связи хинолиновых систем $\text{C}(9)\text{--}\text{C}(10)$, $l_{\text{сред}} = 1.412 \text{ \AA}$ в комплексе **1** не укорочена. Углы CSC незначительно ($\pm 3.2^\circ$) отличаются от 120° .

Атомы $\text{C}(1)$, $\text{C}(2)$ и $\text{C}(3)$ метильных групп в комплексе **1** отдалены от центрального атома в среднем на 3.703 \AA . Плоскость атомов $\text{C}(1)/\text{C}(2)/\text{C}(3)$ приблизительно параллельна плоскостям атомов $\text{Se}(1)/\text{Se}(2)/\text{Se}(3)$ и $\text{N}(1)/\text{N}(2)/\text{N}(3)$ и составляет с ними диэдрические углы 15.91(10) и 13.56(10) $^\circ$ соответственно.

В табл. 2 обобщены геометрические параметры предполагаемой разветвленной внутримолекулярной водородной связи $\text{M}(\text{E})\cdots 3(\text{H}\text{--}\text{C Me})$ с участием НЭП центрального атома в исследованном комплексе **1**. При обсуждении существования водородных связей важно учитывать метод определения и уточнения координат атомов водорода. В комплексе **1** присутствие тяжелого атома висмута препятствует выявлению координат атомов водорода из разностных синтезов Фурье (differential Fourier's synthesis). Они вычислены из геометрических соображений и уточнены с помощью модели "наездника". Из табл. 2 видно, что в комплексе **1** положения атомов водорода, отвечающие теоретической конформации метилгруппы, не удовлетворяют требованиям существования водородных связей, так как они более удалены от центрального атома.

Однако в изоструктурном комплексе $\text{Sb}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$ [7] с более легким центральным атомом координаты атомов водорода метильных групп локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены методом "наездника". Расстояния $\text{Sb}\cdots\text{H}$ колеблются от 2.894 до 3.011 \AA , $l_{\text{сред}} = 2.939 \text{ \AA}$, углы $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{Sb}$ – от 136.3 до 140.9 $^\circ$, $\omega_{\text{сред}} = 138.5^\circ$ и согласуются с данными межмолекулярной водородной связи в структуре $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{Sb}(\text{Edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8], где расстояние $\text{Sb}\cdots\text{H}$ $l = 3.07 \text{ \AA}$. Существование разветвленной внутримолекулярной водородной связи $\text{M}(\text{E})\cdots 3(\text{H}\text{--}\text{C Me})$ определяет также образование изоструктурных 2-метил-8-хинолинтиолатов висмута, сурьмы и мышьяка [9].

В заключение следует отметить, что замена лигандных атомов $\text{Se}\rightarrow\text{S}$ в комплексе **1** и 2-метил-8-хинолинтиолате $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NS}]_3$ (**3**) [10] не приводит к существенным изменениям характера связей и стереохимии молекул, но появляется изменение дальнего порядка, т. е., меняется

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры предполагаемой внутримолекулярной разветвленной водородной связи в комплексе $\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NSe}]_3$ (**1**)

Связь $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{M}$	Расстояния, \AA			Угол $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{M}$, град.
	$\text{C}\text{--}\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{M}$	$\text{C}\cdots\text{M}$	
$\text{C}(1)\text{--}\text{H}(46\text{B})\cdots\text{Bi}(1)$	0.96	3.435	3.678(7)	99.44
$\text{C}(2)\text{--}\text{H}(22\text{C})\cdots\text{Bi}(1)$	0.96	3.362	3.754(8)	106.81
$\text{C}(3)\text{--}\text{H}(45\text{B})\cdots\text{Bi}(1)$	0.96	3.434	3.674(7)	101.43

упаковка комплексов в кристаллической структуре (пр. гр. $\text{C}2/c$ для комплекса **1**, пр. гр. $\text{P}2_1/c$ для комплекса **3**). Однако в аналогичной

структуре 8-хинолинтиолатата висмута $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ [11] введение группы CH_3 в положении 2 хинолинового ядра оказывает существенное влияние в молекулярном уровне (ближний порядок) как изменение координационного полиэдра центрального атома от пентагональной пирамиды (3S + 3N) в $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ до искаженного октаэдра (3S + 3N) в комплексе **3**. Существование слабой замыкающей внутримолекулярной водородной связи приводит к условной потере кристаллохимической индивидуальности катионов группы V, т. е. образуется ряд изоструктурных 2-метил-8-хинолинтиолатов висмута, сурьмы и мышьяка, изоструктурны также между собой селенолат **1** и тиолат **3**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-8-хиолинселенолат висмута (1). К раствору 0.2 г (0.45 ммоль) 2,2'-диметил-8,8'-дихинолилдиселенида в 2 мл 3 М соляной кислоты прибавляют 1 мл 50% раствора гипофосфористой кислоты (9.7 ммоль), выдерживают реакционную смесь 5 мин и прибавляют 4 мл насыщенного раствора ацетата натрия (60 ммоль). В смеси 1 мл полуконцентрированной соляной кислоты (70 ммоль) и 1 г винной кислоты при нагревании растворяют 0.13 г (0.27 ммоль) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прибавляют 10 мл насыщенного раствора ацетата натрия (150 ммоль), перемешивают и добавляют воды до 20 мл. Полученный раствор висмута прибавляют к ранее приготовленному раствору реагента. Выпавший темно-желтый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 0.24 г (91%). Найдено, %: С 41.06; Н 2.67; N 4.93. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{BiN}_3\text{Se}_3$. Вычислено, %: С 41.30; Н 2.77; N 4.82.

Монокристаллы комплекса **1** выращены медленным охлаждением при нагревании насыщенного хлороформенного раствора комплекса, полученного при нагревании.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционная картина от монокристалла **1** размером $0.16 \times 0.31 \times 0.34$ мм измерена при 20°C на автоматическом дифрактометре Bruker–Nonius КаппаССD с применением сканирования по φ и ω (МоК α -излучение, графитовый монохроматор) до $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$. Монокристаллы **1** принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$. Параметры кристаллической решетки: $a = 40.0731(7)$, $b = 8.9120(2)$, $c = 16.9524(4)$ Å; $\beta = 111.2521(9)^\circ$, $V = 5642.4(2)$ Å³, $Z = 8$, $M_r = 872.4$, $D_x = 2.054$ г/см³, $\mu = 10.14$ мм⁻¹. Поправка на поглощение выполнена непосредственно путем расчета фактора пропускания A по интегральной формуле после индицирования 6 граней кристаллического полиэдра. В расчете использована программа NUMABS в програмном комплексе maXus [12]. Молекулярная структура соединения установлена методом тяжелого атома и уточнена МНК по 5716 отражениям с $I > 2\sigma(I)$ до $R = 0.0304$ ($wR2 = 0.0840$) в анизотропном приближении для неводородных атомов с учетом координат атомов водорода, рассчитанных из геометрических соображений. Используются программы [12, 13].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. Лукевиц, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Я. Ашакс, Д. Зарума, *XГС*, 59 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 53 (2006)].
2. Э. Силинь, Я. Ашакс, С. Беляков, Л. Печ, Д. Зарума, *XГС*, 1866 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1582 (2007)].
3. Л. Г. Кузьмина, Г. А. Кукина, Я. В. Ашакс, Л. Я. Печ, Н. А. Иванова, Ю. А. Банковский, И. А. Ефименко, *Журн. неорган. химии*, **40**, 1817 (1995).
4. Дж. Кемпбел, *Современная общая химия*, Мир, Москва, 1975, т. 1, с. 415.
5. L. Pech, Yu. Bankovsky, E. Silina, *Latv. ķīmijas žurn.*, No. 2, 43 (1999).
6. Э. Силинь, Я. Ашакс, С. Беляков, Л. Печ, Ю. Банковский, *XГС*, 396 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 352 (2006)].
7. E. Silina, S. Belyakov, J. Ashaks, L. Pecha, D. Zaruma, *Acta Crystallogr.*, **C63**, 62 (2007).
8. В. Э. Мистрюков, А. В. Сергеев, Ю. Н. Михайлов, Р. Н. Щелоков, *Координац. химия*, **8**, 1129 (1987).
9. Э. Я. Силинь, В. К. Бельский, А. И. Сташ, Я. В. Ашакс, Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, *Журн. неорган. химии*, **49**, 470 (2004).
10. Э. Я. Силинь, Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, А. И. Сташ, Я. В. Ашакс, *Latv. ķīmijas žurn.*, No. 1–2, 57 (1996).
11. Э. Я. Силинь, Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, А. И. Сташ, Л. Я. Печ, Я. В. Ашакс, *Журн. неорган. химии*, **45**, 1150 (2000).
12. 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, Japan & The Univ. of Glasgow, 1999.
13. Z. Otwinowski, W. Minor, in: *Methods in Enzymology*, vol. 276, 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 13.07.2007
После доработки 30.10.2007

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