

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ТОЛУОЛОМ АДДУКТА ДИМЕТИЛДИТИОКАРБАМАТА ЦИНКА С ПИПЕРИДИНОМ

Получен новый сольват бис-(диметилдитиокарбамато)пиперидинцинка с толуолом. По данным РСА установлена кристаллическая и молекулярная структура соединения.

The clathrate of bis(dimethyldithiocarbamato)piperidin zinc with toluene were synthesized. Molecular and crystal structure of compound has been established by means of single-crystal X-ray diffraction analysis.

Ранее несольватированные аддукты диметилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиперидином (**Pip**) были получены и охарактеризованы по данным методов ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии, РСА и СТА [1, 2]. Для каждого из аддуктов была обнаружена способность к существованию в двух изомерных формах.

Цель настоящей работы заключалась в получении сольватированной толуолом формы аддукта диметилдитиокарбаматного комплекса цинка с пиперидином



и установлении его структурной организации методом РСА.

Экспериментальная часть

Сольватированную форму аддукта состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2] \bullet 2\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ (**I**) получали взаимодействием исходного биядерного диметилдитиокарбамата цинка с пиперидином в толуольном растворе. Монокристаллы **I** выращивали из полученного раствора при комнатной температуре. Выход – 65%. Кристаллы **I** отделяли от маточного раствора, помещали на фильтр и сушили на воздухе до сыпучего состояния. Полученные образцы хранили в запаянных ампулах.

Рентгеновский эксперимент выполнен при температуре 173(1) К на дифрактометре BRUKER SMART 1000 CCD (MoK α -излучение, λ 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор данных проведен группами из 906, 660 и 345 кадров при значениях угла $\varphi = 0, 90$ и 180° соответственно; ω -сканирование с шагом $0,2^\circ$ и экспозицией по 20 с на один кадр. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по индексам граней монокристалла. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника». Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [3]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [4].

Кристаллы **I** ($\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{S}_4\text{Zn}$, $M = 575,20$) моноклинные; $a = 15,049(1)$, $b = 18,905(2)$, $c = 12,667(1)$ Å, $\beta = 125,530(2)$ град., $V = 2932,7(5)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{выч.}} = 1,303$ г/см 3 , пр. гр. C2/c.

Результаты и их обсуждение

В состав элементарной ячейки сольватированной формы аддукта I входят четыре структурно эквивалентные формульные единицы, каждая из которых включает молекулу аддукта $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ и две внешнесферные сольватные молекулы толуола, которые удерживаются в структуре за счет коротких контактов.

При рассмотрении проекции структуры I на плоскость *ab* вдоль кристаллографической оси *c* можно выделить систему упорядоченных каналов, располагающихся в шахматном порядке и заселенных внешнесферными сольватными молекулами толуола (рис. 1). Обсуждаемые особенности структурной организации I соответствуют идентификационным критериям структур типа решетчатых клатратов. В структурном оформлении стенок каналов принимают участие как диметилдитиокарбаматные лиганды, так и координированные молекулы пиперидина. При этом Dtc лиганды располагаются по краям рядов, а координированные молекулы Pip направлены внутрь. В каждом канале присутствуют два слоя молекул толуола, параллельных друг другу и плоскости *bc* (рис. 1).

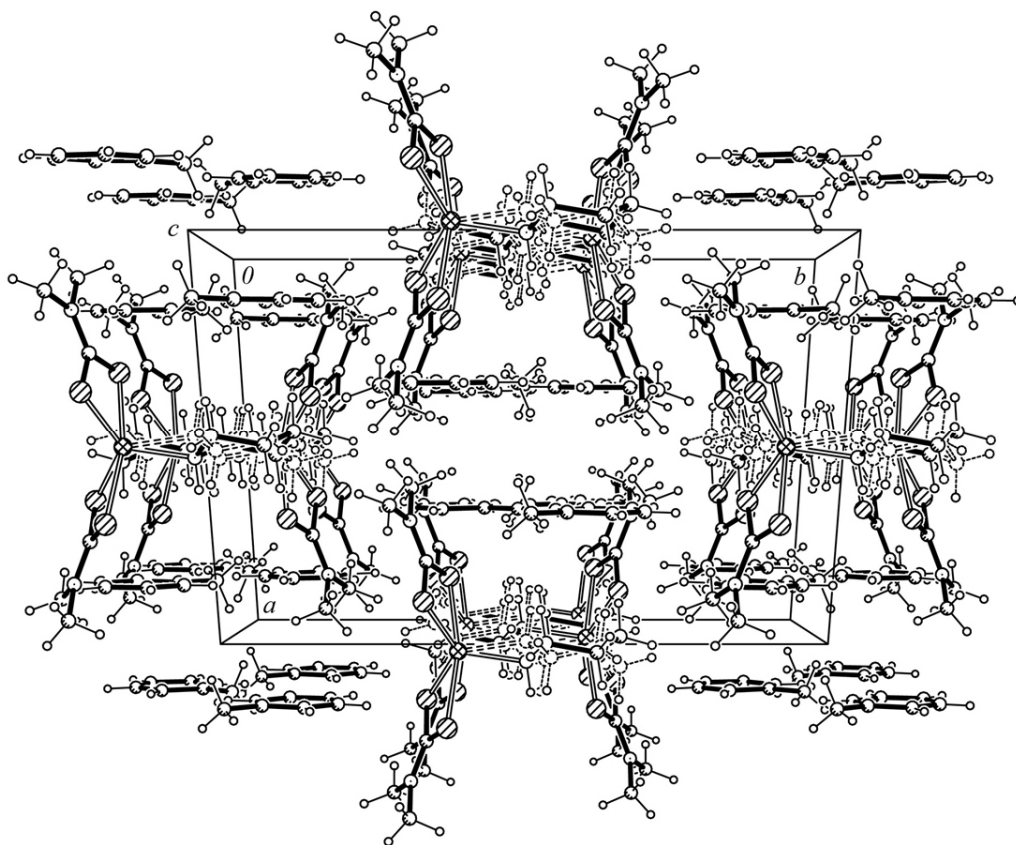


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры I на плоскость *ab*.

Наличие метильной группы в молекулах толуола позволяет отметить присутствие четырех разнонаправленных молекул, ориентация которых в соседних слоях антипараллельна (рис. 2). В структуре I комплексобразователь координирует молекулу пиперидина и два структурноэквивалентных дитиокарбаматных лиганда ($\text{KЧ} = 5$). Конфигурация пиперидинового гетероцикла может быть аппроксимирована конформацией «кресло» с разупорядочением каждого из атомов углерода и азота между двумя структурными положениями (с равной заселенностью – 0.5) относительно поворотной оси второго порядка, проходящей через атом цинка и совпадающей с направлением оси *b* (рис. 3). Таким образом, в каждой позиции равновероятно присутствие молекул аддукта, развернутых относительно друг друга на 180° (рис. 3).

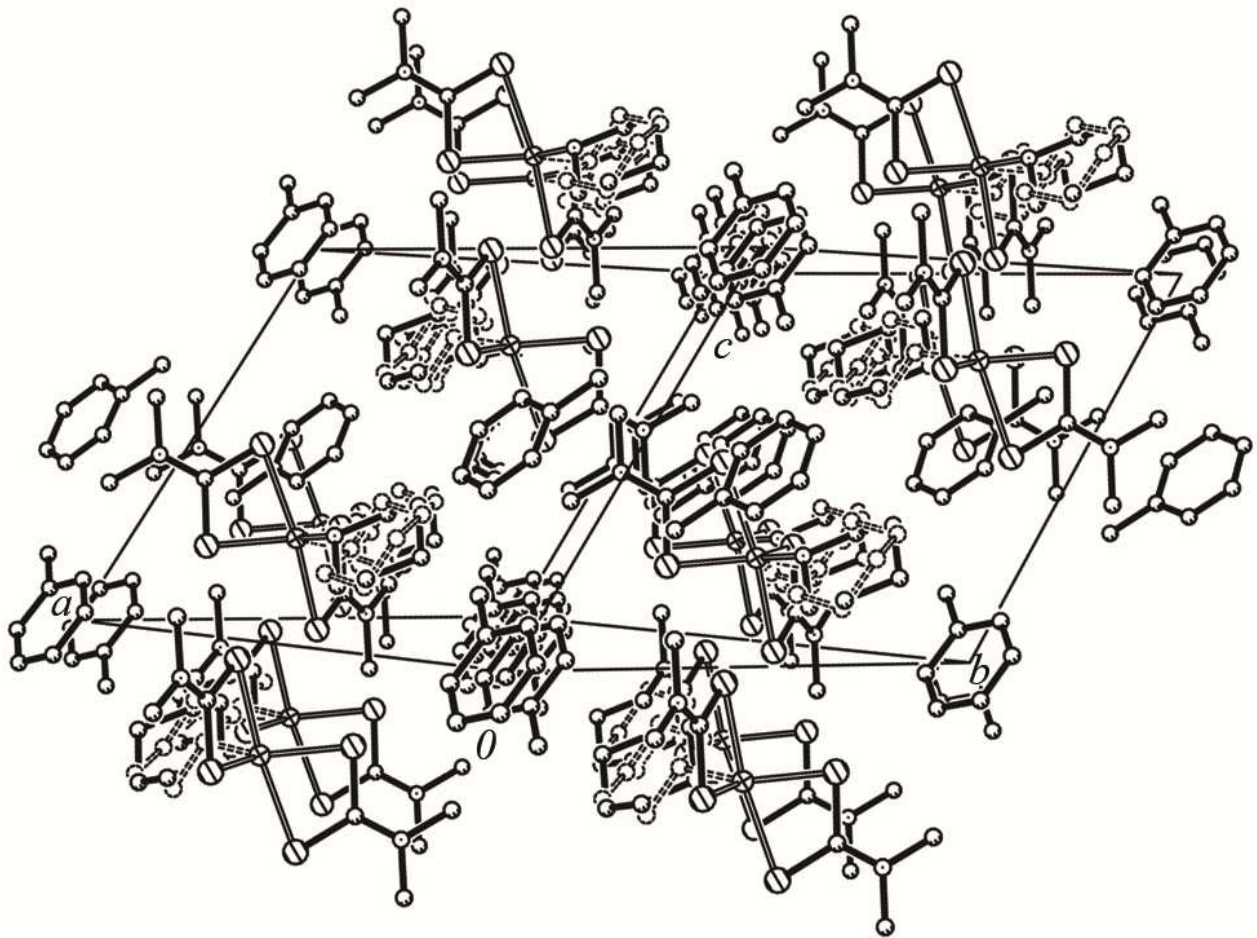


Рис.2. Проекция кристаллической структуры I на плоскость *bc*.

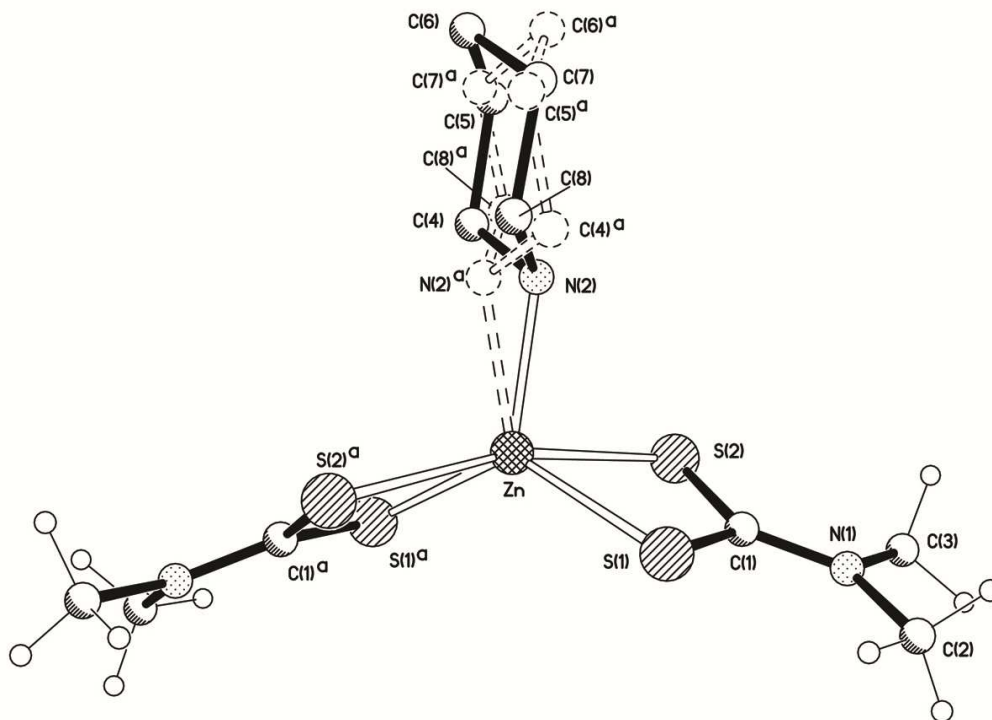


Рис. 3. Молекулярная структура аддукта $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ в структуре I (эллипсоиды 50-процентной вероятности).

Геометрия координационного полиэдра цинка является промежуточной между тетрагональной пирамидой (ТП) и тригональной бипирамидой (ТБП). Для количественной характеристики типа геометрии координационного полиэдра для комплексов с КЧ = 5 в работе [5] предложен параметр τ , задаваемый как $(\alpha - \beta)/60$, $\alpha > \beta$ (α и β – значения двух наибольших углов лиганд–металл–лиганд). Для идеальной ТП (C_{4v}) $\tau = 0$, так как $\alpha = \beta$. В правильной ТБП (C_{3v}) аксиальный угол L–M–L $\alpha = 180^\circ$, а экваториальные $\beta = 120^\circ$, определяя $\tau = 1$. Таким образом, полиэдры с любыми соотношениями вкладов ТП и ТБП характеризуются параметром τ в диапазоне 0–1.

В соединении I значения двух наибольших углов SZnS составляют 166.74° (S(2)ZnS(2)^a) и 129.92° (S(1)ZnS(1)^a) (таблица). Отсюда $\tau = 0,6137$, что указывает на преобладающий (61.4%) вклад ТБП-составляющей. Полиэдр металла можно аппроксимировать искаженной ТБП, в экваториальной плоскости которой находятся атом N(3) молекулы пиперидина и два наиболее прочно связанных атома серы двух дитиокарбаматных групп. Два другие, более удаленные атома серы занимают аксиальные положения. Нужно отметить, что несольватированная форма аддукта [1] характеризуется геометрией полиэдра цинка, близкой идеальной тетрагонально-пирамидальной, с вкладом ТБП-составляющей всего лишь 4%. Таким образом, сольватация аддукта толуолом приводит к существенному, с 4 до 61%, возрастанию вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра металла.

Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в соединении I

| Связь | d , Å | Связь | d , Å |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Zn–N(2) | 2,070(1) | S(2)–C(1) | 1,713(1) |
| Zn–S(1) | 2,3405(3) | C(1)–N(1) | 1,325(1) |
| Zn–S(2) | 2,5914(3) | N(1)–C(2) | 1,464(2) |
| S(1)–C(1) | 1,7364(7) | N(1)–C(3) | 1,463(1) |
| Угол | ω , град | Угол | ω , град |
| N(2)ZnN(2) ^a | 17,02(6) | ZnS(1)C(1) | 87,88(3) |
| N(2)ZnS(1) | 108,31(4) | ZnS(2)C(1) | 80,55(2) |
| N(2) ^a ZnS(1) | 121,54(4) | S(1)C(1)S(2) | 118,07(5) |
| N(2)ZnS(2) | 89,74(3) | S(1)C(1)N(1) | 120,15(7) |
| N(2)ZnS(2) ^a | 103,48(3) | S(2)C(1)N(1) | 121,79(6) |
| S(1)ZnS(1) ^a | 129,92(2) | C(1)N(1)C(2) | 123,03(7) |
| S(1)ZnS(2) | 73,51(1) | C(1)N(1)C(3) | 121,70(9) |
| S(1)ZnS(2) ^a | 100,72(1) | C(2)N(1)C(3) | 115,27(7) |
| S(2)ZnS(2) ^a | 166,74(1) | | |
| Торсионный угол | φ , град | Торсионный угол | φ , град |
| ZnS(1)S(2)C(1) | 179,99(6) | S(1)C(1)N(1)C(3) | 179,72(7) |
| S(1)ZnC(1)S(2) | 179,99(5) | S(2)C(1)N(1)C(2) | 179,51(8) |
| S(1)C(1)N(1)C(2) | –0,87(13) | S(2)C(1)N(1)C(3) | 0,11(13) |

Симметрическое преобразование: (^a) $-x + 1, y, -z + 3/2$.

В соединении I дитиокарбаматные лиганды структурно эквивалентны в отличие от несольватированной формы аддукта $[Zn\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$ при близком значении длины связи Zn–N 2.070 Å (в аддукте – 2,0743 Å [1]). В Dtc лигандах один из атомов серы заметно прочнее связан металлом (Zn–S 2,3405 Å), чем другой (2,5914 Å). При этом анизобидентатный характер координации в структуре I проявляется более выражено ($\Delta = 0,25$ Å), чем в несольватированной форме ($\Delta = 0,12$ и $0,01$ Å) [1]. S,S'-Бидентатная координация NC(S)S-групп приводит к образованию малоразмерных четырехчленных металлоциклов [ZnSSC] плоского строения: торсионные углы ZnSSC и SZnCS составляют $179,99^\circ$ (таблица).

Значения торсионных углов CNCS (таблица) показывают, что атомы в группировках C₂N–C(S)S также практически копланарны. Связи N–C(S)S короче, чем N–CH₃, что свидетельствует о

существенном вкладе двоевязанности в формально одинарную связь. Отмеченные обстоятельства являются следствием примешивания sp^2 к sp^3 -гибридному состоянию атомов азота и углерода NC(S)S-групп.

Таким образом, получена сольватированная форма аддукта диметилдитиокарбаматного комплекса цинка с пиперидином состава $[Zn\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(CH_3)_2\}_2] \cdot 2CH_3-C_6H_5$. Соединение характеризуется присутствием в структуре системы каналов, заселенных сольватными молекулами толуола (структурный тип решетчатых клатратов). Комплексообразователь координирует два дитиокарбаматных лиганда и молекулу пиперидина (КЧ = 5). Геометрия полиэдра цинка занимает промежуточное положение между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой; из данных РСА количественно определен вклад ТП/ТБП-составляющих. Показано, что сольватация аддукта толуолом приводит к существенному, с 4 до 61%, возрастанию вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра металла.

1. Иванов, А.В., Заева, А.С., Герасименко, А.В., Родина, Т.А. Аддукты диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди с пиперидином: получение, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и РСА // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, вып. 9. – С. 696-705.

2. Заева, А.С. Аддуктообразование диметилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиперидином: синтез, молекулярная структура и ЭПР-спектральные свойства // Вестник АмГУ. – 2008. – Вып. 39. – С. 86-89.

3. Bruker SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. – Madison (WI, USA): Bruker AXS, 1998.

4. Bruker SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. – Madison (WI, USA): Bruker AXS, 1998.

5. Addison, A.W., Rao, T.N., Reedijk, J., Rijn, J., Verschoor, G.C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – P. 1349-1356.