

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
2-ЭТИЛТИО-4,5-БЕНЗО-1,3-ТИАЗОЛА С ДИХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА© 2011 М.Г. Воронков¹, Э.А. Зельбст^{2*}, А.Д. Васильев³,
А.С. Солдатенко¹, Ю.И. Болгова¹, О.М. Трофимова¹¹Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск³Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 11 июня 2010 г.

С доработки — 24 февраля 2011 г.

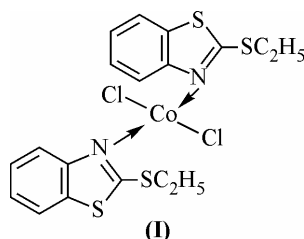
Синтезирован комплекс 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 состава 2:1. Методом рентгеновской дифракции установлена его кристаллическая и молекулярная структура. Координационный полиэдр атома кобальта — тетраэдр, образованный двумя атомами хлора и двумя атомами азота. Атомы азота принадлежат двум конформациям лиганда изучаемого комплекса.

Ключевые слова: комплекс, 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазол, CoCl_2 , молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Интерес к 2-меркаптобензотиазолу (каптакс) и его комплексам с солями переходных металлов вызван их широким практическим применением. 2-Меркаптобензотиазол и его производные давно применяются в промышленности как ускорители серной вулканизации каучуков, ингибирующие старение резин, как аналитический реагент для определения металлов, а также как синтоны для конструирования разнообразных гетероциклических систем, например, цианиновых красителей и как фотосенсибилизаторы [1, 2].

С целью создания новых биологически активных соединений, обладающих антимикробным и инсектофунгицидным эффектом, нами синтезированы комплексы азотсодержащих гетероциклов с хлоридами металлов [3]. Молекулярную структуру одного из них — комплекса 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 состава 2:1 мы установили методом рентгеновской дифракции.

Экспериментальная часть. Комплекс 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 (I) состава 2:1 синтезирован с выходом 78 % взаимодействием 0,54 г 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с 0,18 г безводного CoCl_2 в среде 10 мл сухого бензола. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при 60—70 °С в течение 5—6 ч. Перекристаллизацией I из MeCN получены хорошо ограненные монокристаллы бирюзового цвета с $T_{\text{пл}} > 300$ °С. Найдено, %: С 41,32, Н 3,35, Cl



* E-mail: zelbst@rambler.ru

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры комплекса I

Брутто-формула	$C_{18}H_{18}Cl_2CoN_2S_4$
Молекулярная масса	520,41
Температура, К	296(2)
Простр. группа	$P2_1/c$
Z	4
Излучение; $2\theta_{\max}$, град.	MoK_{α} , 53
$a, b, c, \text{Å}$	8,8071(6), 13,3188(9), 18,642(1)
β , град.	95,360(1)
$V, \text{Å}^3$	2177,1(3)
$d_{\text{выч}}, \text{Г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,588
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,42
Число измерен. / независ. отражений (R_{int})	17668 / 4501
Число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	3333
Пределы по h, k, l	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$
Результаты уточнения	
Весовое уточнение по F^2	$W = [\sigma^2 + (0,0454P)^2 + 1,5112P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Количество уточняемых параметров	246
$R_1 [F_0 > 4\sigma(F_0)] / \text{по всем}$	0,0409 / 0,0618
wR_2	0,1065
GOOF	1,051
$(\Delta\rho)_{\max}, \text{e}/\text{Å}^3$	0,827
$(\Delta\rho)_{\min}, \text{e}/\text{Å}^3$	-0,518
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,001

13,58, Co 11,25, N 5,11, S 24,56. Для $C_{18}H_{18}Cl_2CoN_2S_4$ вычислено, %: C 41,54, H 3,49, Cl 13,62, Co 11,32, N 5,38, S 24,64.

Для структурного исследования был отобран кристалл размерами 0,25×0,33×0,45 мм. Интенсивности отражений измерены с помощью рентгеновского монокристаллического дифрактометра SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS), MoK_{α} -излучение. Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [4] multi-scan методом. Модель структуры установлена прямыми методами (SHELXS) и уточнена с помощью комплекса SHELXL [5]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода, которые затем были идеализированы и уточнялись в связанной с основными атомами форме. В табл. 1 приведены параметры эксперимента и результаты уточнения структуры.

CIF-файл, содержащий полную информацию об исследованной структуре, депонированный в CCDC под номером 772341, можно получить на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Длины связей комплекса I приведены в табл. 2, нумерация атомов указана на рис. 1.

Обсуждение результатов. Координационный полиэдр атома кобальта — тетраэдр, образованный двумя атомами хлора C11 и C12 и двумя атомами азота N1 и N2. Атомы азота принадлежат двум конформациям A и B лиганда комплекса I. Угол между плоскостями C11—Co—C12 и N1—Co—N2 отличается от прямого на 8,5°. В ранее описанной структуре комплекса циклогексил-бис(2-пиридил)фосфина с $CoCl_2$ состава 1:1 атом кобальта находится в таком же окружении [6, 7].

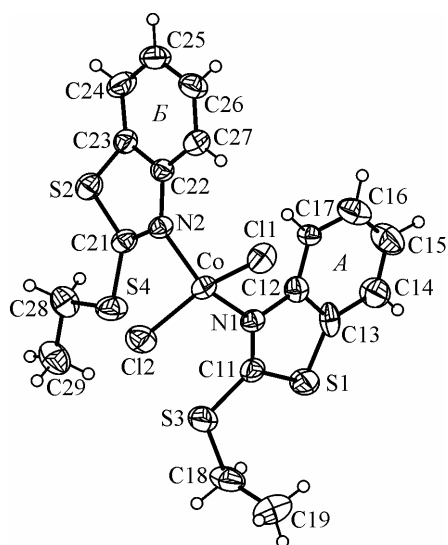


Рис. 1. Молекула комплекса 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 . Эллипсоиды тепловых колебаний атомов соответствуют 50%-й вероятности

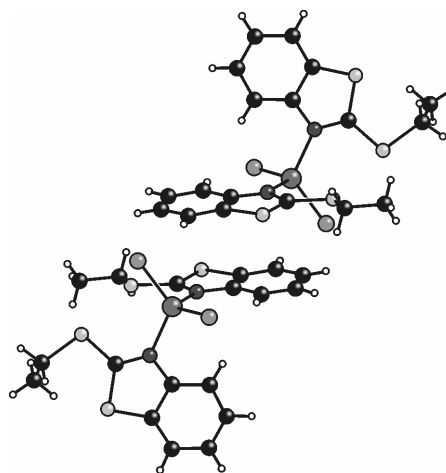


Рис. 2. Расположение центросимметричных комплексов I в упаковке молекул

В комплексе I соответствующие связи в конформерах A и B лиганда различаются незначительно (см. табл. 2). Экзоциклические атомы серы S3 и S4 практически находятся в плоскости, проведенной через атомы бензтиазольных гетероциклов, отклоняясь от нее незначительно — на 0,002(3) и 0,054(3) Å соответственно. Атомы C19 и C29 метильных групп этильных заместителей у атомов серы отклоняются от этих плоскостей в A и B на 1,603(6) и 0,272(6) Å соответственно, в то время как атомы C18 и C28 практически находятся в плоскостях этих бензтиазольных гетероциклов. Основное отличие конформаций лиганда заключается в величинах торсионных углов C11—S3—C18—C19 (79,5(4)°) и C21—S4—C28—C29 (174,7(3)°). Угол между плоскими бензтиазольными гетероциклами A и B составляет 80,5°.

Длины межулеродных связей в бензольных кольцах находятся в интервале 1,35—1,45 Å. Примечательно, что самыми длинными являются связи C—C, принадлежащие одновременно двум циклам: бензольному и тиазольному. Длины связей в 1,3-тиазольных циклах приведены в табл. 2.

Молекулы комплекса I в ячейках упакованы на ван-дер-ваальсовых расстояниях. Сокращенных межмолекулярных контактов нет. Плоские фрагменты молекул, связанные центром симметрии, отстоят друг от друга на расстоянии 3,46 Å. Это позволяет предположить π — π -взаимодействие сопряженных орбиталей циклов (рис. 2 и табл. 3).

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å во фрагментах A и B комплекса I

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Фрагмент A				Фрагмент B			
Co—N1	2,074(3)	S1—C13	1,668(4)	Co—N2	2,077(3)	S2—C23	1,730(4)
Co—C11	2,243(1)	C12—C13	1,449(5)	Co—C12	2,227(1)	C22—C23	1,396(5)
N1—C11	1,317(4)	S3—C11	1,718(4)	N2—C21	1,315(4)	S4—C21	1,724(3)
N1—C12	1,399(4)	S3—C18	1,818(4)	N2—C22	1,401(4)	S4—C28	1,803(4)
S1—C11	1,751(4)	C18—C19	1,499(6)	S2—C21	1,733(3)	C28—C29	1,510(5)

Т а б л и ц а 3

Параметры π — π -взаимодействия молекул в кристалле комплекса I

Cg(I)	Cg(J)	Cg—Cg	α	β	γ	CgI_Perp
Cg(a) →	Cg(b)	3,678(2)	0,7(2)	19,5	20,0	3,456(1)
Cg(b) →	Cg(a)	3,678(2)	0,7(2)	20,0	19,5	3,467(1)

Примечания. Cg(a) — плоскость цикла S2—C21—N2—C22—C23; Cg(b) — плоскость цикла C22—C23—C24—C25—C26—C27; Cg—Cg — расстояние между центроидами взаимодействующих циклов.

α — угол между плоскостями взаимодействующих циклов; β — угол между вектором, соединяющим центроиды взаимодействующих циклов, и нормалью к плоскости I; γ — угол между вектором, соединяющим центроиды взаимодействующих циклов, и нормалью к плоскости J.

CgI_Perp — длина перпендикуляра к первой плоскости, соединяющего плоскости взаимодействующих циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirk-Othmer Encyclopedia. 3 ed, V. 20. — N.Y., 1982. — P. 350.
2. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. — М.: Академкнига, 2007.
3. Солдатенко А.С., Болгова Ю.И., Трофимова О.М. и др. // Журн. общей химии. — 2010. — 80, вып. 10. — С. 1608 — 1611.
4. Shelldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004.
5. Shelldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. — 2008. — 64, N 1. — P. 112.
6. Driess M., Franke F., Merz K. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2001. — N 10. — P. 2661.
7. Reetz M.T., Bohres E., Goddard R. // Chem. Commun. — 1998. — N 8. — P. 935.