

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ДИГИДРАТА ДИ(4-ХЛОРФЕНИЛТИОАЦЕТАТА)ЦИНКА© 2010 М.Г. Воронков¹, В.С. Фундаменский¹, Э.А. Зельбст^{2*},
А.А. Кашаев², А.Н. Мирскова¹, С.Н. Адамович¹¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск

Статья поступила 24 сентября 2009 г.

В ходе реакции 4-хлорфенилтиоацетата протатрана $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COO}^- \cdot \text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ с дихлоридом цинка (ZnCl_2) в водном спирте получен дигидрат ди-(4-хлорфенилтиоацетат)цинка $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДТЦ). Методом рентгеновской дифракции изучена его кристаллическая и молекулярная структура, проведено сравнение с родственными соединениями. В молекулах ДТЦ укорочены все межмолекулярные контакты $\text{O} \dots \text{O}$ соседних полиэдров цинка. Очевидно, из-за сокращенных межмолекулярных контактов $\text{O} \dots \text{O}$ октаэдрическое окружение атома цинка сильно искажено.

Ключевые слова: молекулярная структура, дигидрат ди(хлорфенилтиоацетат)цинка, протатраны, биологически активные производные.

В процессе наших исследований биологически активных производных органилгетероуксусных кислот [1—3] мы изучили взаимодействие 4-хлорфенилтиоацетата протатрана $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COO}^- \cdot \text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ с дихлоридом цинка (ZnCl_2).

При перекристаллизации порошкообразного аддукта реакции из водного спирта неожиданно образовался дигидрат ди-(4-хлорфенилтиоацетат)цинка $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДТЦ), по схеме:

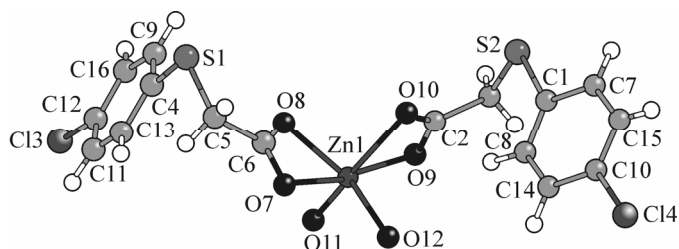


Промежуточно образовавшийся триэтаноламин оказался акцептором HCl выделившегося в результате гидролиза ZnCl_2 .

Молекулярная структура ДТЦ доказана методом рентгеновской дифракции. Устойчивые на воздухе монокристаллы ДТЦ предварительно исследовались фотометодом. Набор экспериментальных интенсивностей получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2₁ MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, вводился коэффициент поглощения, общее число рефлексов (3914) получено при комнатной температуре 293 К. Кристаллографические данные: $a = 5,2350(5)$, $b = 10,720(1)$, $c = 17,672(2)$ Å, $\alpha = 88,90(1)$, $\beta = 86,62(1)$, $\gamma = 86,34(1)^\circ$, элементарная ячейка триклинная, пр. гр. $P-1$, $V = 987,83$ Å³, $Z = 2$, $d = 1,684$ г/см³. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 3204 отражениям. Окончательное значение R -фактора 0,05 ($R_w = 0,054$). Пространственная структура молекулы и нумерация ее атомов приведены на рис. 1, длины связей и валентные углы — в таблице. Все расчеты выполнены по программному комплексу SIRE-2004 [4]. CIF-файл, содержащий полную информацию исследованной структуры,

* E-mail: zelbst@rambler.ru

Рис. 1. Молекула дигидрата ди(4-хлорфенилтиоацетата)цинка



депонирован в CCDC под номером 748746 и может быть получен на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Центральный гексакоординированный атом цинка находится в сильно искаженном октаэдре, все вершины которого заняты атомами кислорода. Четыре из них принадлежат двум группам RCOO ($O_7—O_{10}$), а две — молекулам координационно связанной воды ($O_{11}—O_{12}$), находящимся в *цис*-положении. Угол между ними $O_{11}ZnO_{12}$ составляет $102,8^\circ$. Межатомные расстояния $Zn—O_{11}$ и $Zn—O_{12}$ ($2,021(4)$ и $2,007(4)$ Å соответственно) гораздо меньше, чем ионные связи атома цинка с анионом RCOO⁻. Атом Zn связан с двумя плоскими фрагментами CH₂COO. В одном из них межатомное расстояние $Zn—O_7$ ($2,344(4)$ Å) и $Zn—O_8$ ($2,065(3)$ Å) сильно различаются, в другом они близки $Zn—O_9$ ($2,146(4)$ Å) и $Zn—O_{10}$ ($2,223(4)$ Å).

Подобный полиэдр цинка наблюдается в молекуле дигидрата бис[(бензилтио)ацетата]цинка [5], в которой оба атома кислорода карбокси-группы равноценны и образуют асимметричные бидентатные связи с атомом цинка ($2,139(3)$, $2,227(3)$ Å, угол $OZnO$ $58,8(1)^\circ$). Наряду с этим цинк координационно связан с двумя атомами кислорода двух молекул воды ($Zn—O$ $1,996(3)$ Å). Таким образом, координационный полиэдр атома цинка является сильно искаженным октаэдром, отличающимся от аналогичного в ДТЦ наличием оси второго порядка, проходящей через центральный атом цинка.

Примечательно, что связи C—O в молекуле ДТЦ в одной карбокси-группе CH₂COO одинаковы ($1,25$ Å), а во второй несколько отличаются ($1,24$ и $1,28$ Å), длины аролифатических связей C—CH₂ совпадают. Длины связей $C_5—S_1$ и $C_1—S_2$ ($1,789(6)$ и $1,766(5)$ Å) различаются незначительно, но абсолютно одинаковы длины связей $C_4—S_1$ и $C_1—S_2$ ($1,767(6)$ и $1,766(5)$ Å соответственно).

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в молекуле дигидрата ди(хлорфенилтиоацетата)цинка

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Zn—O ₇	2,344(4)	O ₉ —C ₂	1,282(6)	O ₉ ZnO ₈	117,6(1)	C ₃ S ₂ C ₁	102,5(3)
Zn—O ₈	1,065(3)	O ₁₀ —C ₂	1,239(6)	O ₁₂ ZnO ₈	141,7(1)	C ₅ S ₁ C ₄	103,5(3)
Zn—O ₉	2,146(4)	C ₁ —C ₇	1,392(8)	O ₁₂ ZnO ₉	95,9(1)	S ₂ C ₁ C ₇	117,4(4)
Zn—O ₁₀	2,223(4)	C ₁ —C ₈	1,382(8)	O ₁₀ ZnO ₈	89,3(1)	O ₉ C ₂ C ₃	117,3(4)
Zn—O ₁₁	2,021(4)	C ₂ —C ₃	1,500(7)	O ₁₀ ZnO ₉	59,4(1)	O ₁₀ C ₂ C ₃	124,1(5)
Zn—O ₁₂	2,007(4)	C ₄ —C ₉	1,398(8)	O ₁₀ ZnO ₁₂	92,9(1)	O ₁₀ C ₂ C ₉	118,5(5)
S ₁ —C ₄	1,767(6)	C ₄ —C ₁₃	1,392(9)	O ₁₁ ZnO ₈	96,0(1)	C ₂ C ₃ S ₂	116,8(3)
S ₁ —C ₅	1,789(6)	C ₅ —C ₆	1,508(7)	O ₁₁ ZnO ₉	89,1(1)	S ₁ C ₄ C ₁₃	123,6(4)
S ₂ —C ₁	1,766(5)	C ₇ —C ₁₅	1,38(1)	O ₁₁ ZnO ₁₂	102,8(1)	S ₁ C ₄ C ₉	118,1(4)
S ₂ —C ₃	1,803(6)	C ₈ —C ₁₄	1,386(8)	O ₁₁ ZnO ₁₀	146,3(1)	O ₇ C ₆ O ₈	119,5(4)
Cl ₃ —C ₁₂	1,745(7)	C ₉ —C ₁₆	1,39(1)	O ₇ ZnO ₈	58,3(1)	C ₅ C ₆ O ₇	119,0(4)
Cl ₄ —C ₁₀	1,735(7)	C ₁₀ —C ₁₄	1,368(9)	O ₇ ZnO ₉	164,4(1)	Cl ₄ C ₁₀ C ₁₅	119,4(5)
O ₇ —C ₆	1,247(6)	C ₁₀ —C ₁₅	1,37(1)	O ₇ ZnO ₁₂	84,4(1)	Cl ₄ C ₁₀ C ₁₄	118,5(5)
O ₈ —C ₆	1,254(6)	C ₁₁ —C ₁₂	1,37(1)	O ₇ ZnO ₁₀	104,9(1)	Cl ₃ C ₁₂ C ₁₁	119,1(6)
C ₁₁ —C ₁₃	1,373(9)	C ₁₂ —C ₁₆	1,36(1)	O ₇ ZnO ₁₁	106,1(1)	Cl ₄ C ₁₀ C ₁₄	119,3(5)

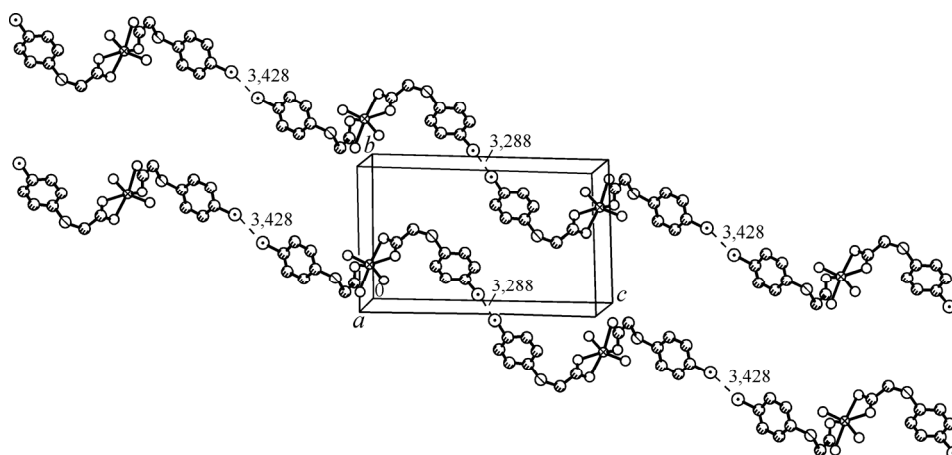


Рис. 2. Упаковка молекул ДТЦ

Длины обеих связей $C_{Ar}-Cl$ составляют 1,745(7) и 1,735(7) Å. Межуглеродные связи в бензольном цикле лежат в обычных пределах 1,37—1,39 Å.

Находящиеся в *para*-положениях атомы хлора и серы, принадлежащие хлорфенилтиоацетатным лигандам, практически расположены в плоскости ароматических циклов. Валентные углы обоих атомов серы близки к тетраэдрическим.

Межмолекулярные контакты $Cl...Cl$ в концевых фрагментах соседних молекул ДТЦ (3,42 и 3,28 Å) короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора (3,5 Å). Молекулы ДТЦ упакованы в кристалле в виде бесконечных цепочек в направлении диагонали плоскости (*bc*) элементарной ячейки (рис. 2). Изгиб цепей вызван разворотом на 30° фенильных циклов одной молекулы. Причем приближенные друг к другу концевые циклы параллельны между собой.

Также укорочены все межмолекулярные контакты $O...O$ между вершинами соседних полиэдров цинка — 2,70; 2,80 Å — при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода 3,1 Å. Очевидно из-за сокращенных межмолекулярных контактов $O...O$ октаэдрическое окружение атома цинка сильно искажено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г. // Журн. орган. химии. — 2008. — **44**, № 10. — С. 1501.
2. Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Кашик Т.В. и др. // Там же. — **78**, вып. 9. — С. 1523.
3. Адамович С.Н., Кашик Т.В., Читанина Н.Н. и др. // Журн. приклад. химии. — 2009. — **82**, вып. 5. — С. 808.
4. Burla M.C., Caliendo R., Carrozzini B. et al. // J. Appl. Crystallogr. — 2004. — **37**. — P. 258–264. Web site: <http://www.ic.cnr.it/>
5. Wing-Hong Chan, Mak T.C.W., Wai-Hig Yip et. al. // Polyhedron. — 1987. — **6**, N 5. — P. 881–889.