

УДК 539.26 : 541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ЦИС-БИС(ЦИКЛОГЕКСАНОН-ТИОСЕМИКАРБАЗОНАТО-N,S)НИКЕЛЯ (II)

А.В. Яценко, И.К. Кудрявцев, М.А. Захаров, К.А. Пасешниченко, Л.А. Асланов

(кафедра общей химии, e-mail: aslanov@struct.chem.msu.ru)

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура хелатного комплекса *цис*-бис(циклогексанон-тиосемикарбазонато-N,S)никеля (II). Координационный квадрат $[\text{NiN}_2\text{S}_2]$ деформирован под действием внутримолекулярных стерических напряжений; отклонения атомов S и N от среднеквадратичной плоскости составляют 0,360 и 0,383 Å. Молекулы объединены в слои водородными связями N-H...N. Преимущественное образование *цис*-изомера подтверждено расчетами методом функционала плотности.

В предыдущих работах [1, 2] были исследованы закономерности строения квадратных хелатных комплексов никеля и палладия, содержащих координационные узлы [2S, 2N]. Расчеты, выполненные методом функционала плотности (МФП), подтвердили сделанный ранее [3] эмпирический вывод о преимущественном *цис*-строении этих соединений. Авторы работы [3] объясняли эту закономерность специфическим *транс*-влиянием серы, тогда как согласно данным проведенных нами расчетов и статистического анализа известных кристаллических структур одной из основных причин геометрической изомерии комплексов Ni^{2+} и Pd^{2+} являются внутримолекулярные стерические затруднения [2]. С целью проверки этой гипотезы мы выполнили синтез и рентгеноструктурное исследование монокристалла комплекса Ni^{2+} с хелатным лигандом, содержащим объемный заместитель при атоме азота – циклогексанон-тиосемикарбазоном. Согласно изложенным ранее представлениям [1, 2] этот комплекс должен был иметь *цис*-строение.

Методика эксперимента и расчетов

Циклогексанон-тиосемикарбазон получали по известной методике [4] конденсацией тиосемикарбазида с циклогексаноном в водно-спиртовой смеси. Монокристаллы хелатного комплекса NiL_2 темно-красного цвета образовались при сливании спиртовых растворов ацетата никеля и лиганда, взятых в стехиометрическом соотношении.

Рентгеноструктурный эксперимент выполнен на автоматическом дифрактометре “Nonius CAD-4” с графитовым монохроматором. Параметры эксперимента и расшифровки структуры приведены в табл. 1. Параметры элементарной ячейки определены автоиндексированием. Федоровская группа установлена по систематическим погасаниям. Для обработки данных использовали программу WinGX [5], структура рас-

Т а б л и ц а 1

Условия рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры I

Формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{NiS}_2$
Молекулярная масса, М	399,22
Излучение	CuK_α
Сингония	орторомбическая
a , Å	7,967(4)
b , Å	16,817(5)
c , Å	13,463(4)
V , Å ³	1803,8(13)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,47
Федоровская группа	$Pnma$
Форма и размер кристалла, мм	иголка, 0,35×0,05×0,04
Температура, К	293
Тип сканирования	ω
Интервал сканирования, град.	2,2
Скорость, град/мин	7
$\theta_{\text{мин}}/\theta_{\text{макс}}$, град	4,2/52,9
μ , мм ⁻¹	3,77
$T_{\text{мин}}/T_{\text{макс}}$	0,72/0,86
Общее число рефлексов	1053
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	669
Число параметров в МНК	106
R_F [по рефлексам с $I > 2\sigma(I)$]	0,068
wR_F2 (по всем рефлексам)	0,142
χ^2	1,51
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$, е/Å ³	0,51/-0,28

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические координаты атомов в структуре I

Атом	X	Y	Z
Ni	0,0498(2)	0,7500	0,7500
S1	-0,1353(3)	0,6855(1)	0,8349(2)
N1	0,2006(8)	0,6658(3)	0,7850(5)
N2	0,1774(7)	0,6246(4)	0,8766(5)
N3	-0,0385(9)	0,5922(4)	0,9817(5)
C1	0,0188(9)	0,6298(4)	0,9004(6)
C2	0,3334(10)	0,6400(5)	0,7371(7)
C3	0,4439(11)	0,5739(5)	0,7706(7)
C4	0,5006(13)	0,5200(6)	0,6875(7)
C5	0,5845(11)	0,5715(5)	0,6038(7)
C6	0,4491(12)	0,6296(5)	0,5625(7)
C7	0,3876(11)	0,6828(6)	0,6436(6)
H1	0,0291	0,5648	1,0179
H2	-0,1429	0,5955	0,9976
H30	0,3842	0,5425	0,8195
H31	0,5421	0,5963	0,8027
H40	0,4051	0,4914	0,6606
H41	0,5805	0,4814	0,7127

шифрована прямыми методами (программа *SHELXS97* [6]) и уточнена с использованием программы *SHELXL97* [7] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещали в рассчитанные позиции (в процессе уточнения структуры сохранялись идеальные длины связей C–H и N–H). Поправку на поглощение рентгеновских лучей вводили с использованием кривых ω -сканирования четырех рефлексов. Рентгеноструктурное исследование однозначно доказало, что полученное соединение является *цис*-изомером бис(циклогексанон-тиосемикарбазонато-N, S)никеля (II) (I). Координаты атомов приведены в табл. 2.

Расчеты методом МФП проводили с использованием программы *ADF*, версия 2004.1 [8]. Базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слейтеровского типа, дополненных двукратными наборами поляризационных функций. Для ускорения сходимости ССП замораживали орбитали атомных остовов (1s для элементов II периода, 2p для S и Ni). Оптимизацию геометрии проводили до достижения градиента $5 \cdot 10^{-5}$ а.е./Å. В расчетах использовали негибридный обменно-корреляционный функционал *BLYP* [9, 10]. Влияние растворителя на энергию комплексных молекул моделировали методом *COSMO* [11, 12], при этом использовали оптимизированную геометрию изолированных молекул. Расчеты

проводили в нерелятивистском приближении, в результате чего вычисленные длины связей с участием атома Ni систематически превышают экспериментальные величины на 0,05–0,06 Å.

Результаты

Молекулярная структура комплекса I приведена на рис. 1. Атомы никеля занимают частные позиции на оси 2. Важнейшие длины связей и валентные углы в комплексной молекуле приведены в табл. 3. Межмолекулярные водородные связи ($N3...N2^a = 3,010(9)$, $N2...N2^a = 2,27$ Å, $N3-N2...N2^a = 144^\circ$; $N2^a : x-1/2, y, 2-z$) соединяют молекулы в слои, перпендикулярные кристаллографическому направлению *b*. Строение такого слоя изображено на рис. 2.

В табл. 4 сопоставлены длины связей в хелатных циклах комплекса I и в других известных структурах комплексов с производными тиосемикарбазида – *цис*-комплексах II [13], III [14], IV [14] и V [15] и *транс*-комплексе VI [16], а также в некоординированном циклогексанон-тиосемикарбазоне VII [17]. Структурные формулы молекул II–VI изображены на рис. 3. Изменения длин связей в тиосемикарбазидном фрагменте в результате хелатообразования примерно одинаковы во всех структурах и сводятся к удлинению связи C1–S1 и укорочению связи C1–N2. Различия длин связей в комплексах I–V обусловлены δ -сопряжением во фрагменте N3–C1=N2: в структуре комплекса III, где оба атома водорода при атоме N3 участвуют в образовании коротких межмолекулярных водородных связей, это сопряжение наиболее сильно, тогда как в структуре комплекса II, не содержащей коротких водородных связей, сопряжение почти не проявляется. Рассчитанные МФП длины связей C1–N3 в изолированных молекулах I и II (см. приведенные курсивом данные

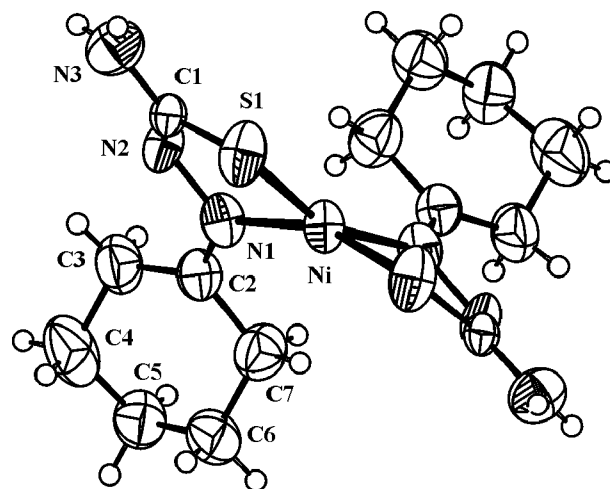


Рис. 1. Структура комплексной молекулы I (эллипсоиды тепловых колебаний соответствуют 50%-й вероятности)

Т а б л и ц а 3

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре I

Атомы	d/ω	Атомы	d/ω
Ni–N1	1,916(6)	C2–C3	1,487(10)
Ni–S1	2,158(3)	C2–C7	1,513(11)
S1–C1	1,778(7)	C3–C4	1,509(10)
N1–C2	1,313(9)	C4–C5	1,570(10)
N1–N2	1,425(8)	C5–C6	1,559(10)
N2–C1	1,307(8)	C6–C7	1,494(10)
N3–C1	1,345(9)	–	–
N1–Ni–N1 ^a	102,4(4)	N2–C1–S1	125,5(6)
N1–Ni–S1	85,8(2)	N3–C1–S1	114,7(6)
N1–Ni–S1 ^a	158,5(2)	N1–C2–C3	125,1(8)
S1–Ni–S1 ^a	93,8(1)	N1–C2–C7	118,8(8)
C1–S1–Ni	93,2(3)	C3–C2–C7	116,0(8)
C2–N1–N2	111,6(6)	C2–C3–C4	113,7(8)
C2–N1–Ni	128,9(6)	C3–C4–C5	109,1(7)
N2–N1–Ni	119,4(5)	C6–C5–C4	107,9(7)
C1–N2–N1	107,8(6)	C7–C6–C5	110,0(7)
N2–C1–N3	119,8(7)	C6–C7–C2	114,6(8)

^aПозиция атома получена операцией симметрии $x, 3/2-y, 3/2-z$.

в табл. 4) значительно превосходят экспериментальные величины, что подтверждает вывод о влиянии межмолекулярных взаимодействий на сопряжение в семикарбазидном фрагменте. Длины связей в координационном окружении атомов Ni малочувствительны как к процессам сопряжения в лиганде, так и к *цис-транс*-изомеризации. Углы N–Ni–N в комплексах I–V находятся в пределах 99,7–103,7°, что говорит о значительном отталкивании между заместителями при атомах азота.

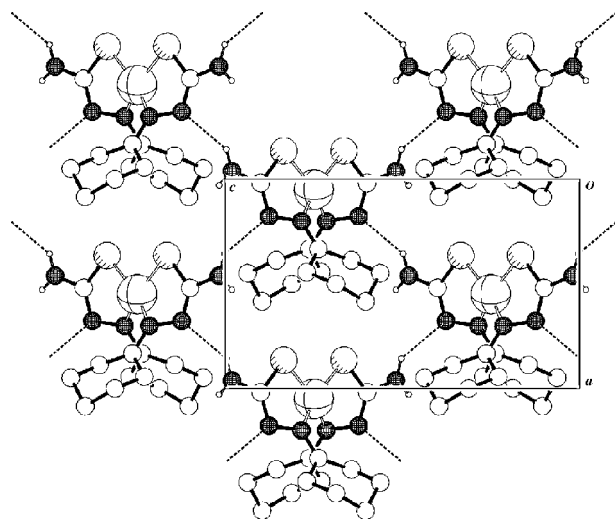


Рис. 2. Слои в структуре I (проекция вдоль направления b). Пунктиром изображены межмолекулярные водородные связи N3–H2...N2^a (N2^a: $x-1/2, y, 2-z$)

Уменьшение стерических затруднений в координационном окружении Ni может достигаться двумя путями. Один из них – это тетраэдрическая деформация координационного квадрата, другой – искажение металлоцикла, при котором атом Ni выходит из плоскости, образованной атомами S1, C1, N2 и N1. Из этой плоскости выходит также атом C2, что приводит к дальнейшему уменьшению отталкивания между заместителями при атомах N1. Как видно из данных табл. 5, в стерически незатрудненном комплексе VI координационный квадрат идеально плоский, а искажение планарности металлоцикла минимально. Деформация координационного квадрата наиболее велика в исследованной нами структуре I, тогда как наибольшее искажение металлоциклов наблюдается в структуре III, содержащей при атоме N1 ароматический заместитель, а наибольшее отклонение атома C2 от плоскости металлоцикла наблюдается в структуре II. Почти те же тенденции присутствуют и в данных расчетов МФП. Расстояние между атомами углерода азометиновых групп двух хелатных лигандов (C2 и C2'), отражающее суммарную деформацию комплексной молекулы, наиболее велико в структуре I в соответствии со сделанным нами предположением о том, что введение к атому N1 циклогексиленового заместителя создаст наибольшие стерические затруднения. Однако эти затруднения недостаточно велики для того, чтобы стать причиной перехода от квадратной *цис*-геометрии комплекса к тетраэдрической.

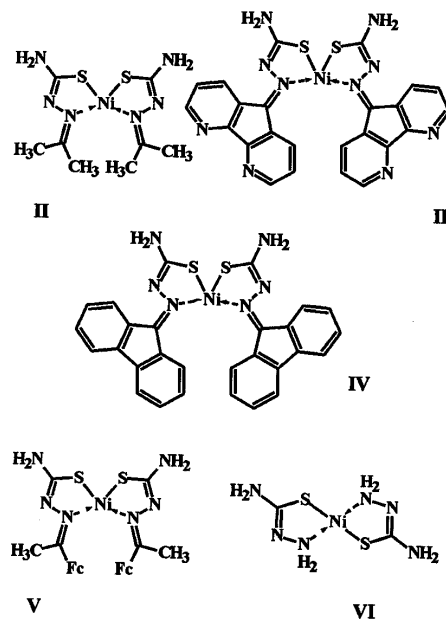


Рис. 3. Структурные формулы комплексов II–VI (Fc – ферроцил)

Т а б л и ц а 4

Длины связей (Å) в квадратных комплексах Ni²⁺ с тиосемикарбазонами (I–VI), а также в некоординированном циклогексанон-тиосемикарбазоне VII (нумерация атомов соответствует рис. 1; курсивом приведены результаты расчетов МФП)

Соединение	Ni–S1	Ni–N1	S1–C1	C1–N2	N2–N1	N1–C2	C1–N3
I	2,158 <i>2,219</i>	1,916 <i>1,975</i>	1,778 <i>1,777</i>	1,307 <i>1,311</i>	1,425 <i>1,418</i>	1,313 <i>1,309</i>	1,345 <i>1,382</i>
II^a	2,164 <i>2,217</i>	1,928 <i>1,973</i>	1,744 <i>1,775</i>	1,298 <i>1,313</i>	1,425 <i>1,413</i>	1,286 <i>1,309</i>	1,370 <i>1,381</i>
III	2,137	1,951	1,740	1,329	1,383	1,307	1,308
IV^a	2,143	1,927	1,742	1,309	1,402	1,305	1,342
V^a	2,161	1,943	1,751	1,279	1,410	1,273	1,359
VI	2,168	1,905	1,761	1,295	1,447	–	1,342
VII	–	–	1,696	1,349	1,388	1,282	1,322

^a Приведены усредненные по структуре значения.

Т а б л и ц а 5

Параметры, характеризующие деформацию металлоциклов в структурах I–VI: отклонение атомов S и N от среднеквадратичной плоскости координационного квадрата (δ_S и δ_N); отклонения атомов Ni и C2 от плоскости, образованной атомами S1, C1, N2, N1 (δ_{Ni} и δ_C) и расстояние между атомами C2 азотетинных групп в разных лигандах (C...C) (курсивом приведены результаты расчетов МФП)

Соединение	δ_S , Å	δ_N , Å	δ_{Ni} , Å	δ_C , Å	C...C, Å
I	0,360 <i>0,317</i>	-0,383 <i>-0,333</i>	0,599 <i>0,682</i>	-0,496 <i>-0,554</i>	3,717 <i>3,819</i>
II^a	0,285 <i>0,345</i>	-0,307 <i>-0,362</i>	0,590 <i>0,615</i>	-0,593 <i>0,531</i>	– <i>3,662</i> <i>3,843</i>
III	0,071	-0,068	0,759	-0,348	3,309
IV^a	0,189	-0,197	0,608	-0,421	3,248
V^a	0,245	-0,253	0,611	-0,420	3,472
VI	–	–	0,233 <i>0,080</i>	–	–

^a Приведены усредненные по структуре значения.

В работе [2] методом МФП был проведен анализ относительной устойчивости *цис*- и *транс*-изомеров квадратных, а также тетраэдрических комплексов Ni, большинство из которых содержали шестичленные хелатные циклы. Сравнение результатов показало, что в стабилизацию *цис*-формы существенный вклад вносят межмолекулярные взаимодействия, моделированные методом COSMO [11]. Для сравнения значений энергии образования различных изомеров тиосемикарбазонатов Ni были проведены расчеты МФП *цис*- и *транс*-изомеров комплекса II в виде изолированных молекул, а также молекул в диэлектрическом континууме ($\epsilon = 80$). Выбор в качестве модельного соединения комплекса II был обусловлен сложностью поиска глобальных минимумов энергии в конформационном пространстве изомеров комплекса I (имеется в виду конформационная гибкость

Т а б л и ц а 6

Вычисленные энергии образования (а.е.) изомеров комплексной молекулы II

Молекула	<i>Цис</i> -изомер	<i>Транс</i> -изомер
Изолированная	-2947,9849	-2947,9840
В континууме ($\epsilon = 80$)	-2948,0233	-2948,0113

циклогексиленового заместителя). Вычисленные энергии молекул приведены в табл. 6.

Оказалось, что согласно данным расчетов МФП изолированная молекула *цис*-изомера II лишь на 2,4 кДж/моль стабильнее *транс*-изомера, тогда как после учета влияния континуума *цис*-изомер становится на 31,5 кДж/моль стабильнее *транс*-изомера. Отметим, что наибольшие ответные заряды на поверхности континуума индуцируются аминогруппой и атомом

N2, т.е. теми атомами, которые участвуют в образовании водородных связей в кристаллах тиосемикарбазонатных комплексов, в частности, в структурах **I** и **II**, т.е. существует определенная аналогия между влиянием на структуру молекулы кристаллической упаковки и поляризованного континуума.

Таким образом, расчеты подтверждают сделанный ранее [2] вывод о дополнительной стабилизации

cis-формы подобных комплексов кристаллической упаковкой, и прогнозирувавшаяся предпочтительность *cis*-строения комплекса **I** была подтверждена расшифровкой структуры кристалла. Этот вывод важен для прогнозирования реакционной способности квадратных комплексов Ni, в частности при поиске путей темплатного синтеза полидентатных лигандов [18, 19].

Авторы благодарят ст. науч. сотр. В.А. Тафеенко за помощь в проведении рентгендифракционного эксперимента. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-03-33079). Авторы выражают благодарность РФФИ за оплату лицензии на пользование Кембриджской базой рентгеноструктурных данных (проект 02-07-90322).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко А.В., Кудрявцев И.К., Захаров М.А., Асланов Л.А. // Коорд. хим. 2004. **30**. С. 3.
2. Яценко А.В., Кудрявцев И.К., Захаров М.А., Асланов Л.А. // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия. 2004. **45**. С. 225.
3. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. // Ж. структ. хим. 1981. **22**. № 1. С. 126.
4. Evans L.K., Gillam A.E. // J. Chem. Soc. 1943. P. 565.
5. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. **32**. P. 837.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 1990. **A46**. P. 467.
7. Sheldrick G.M. // SHELXL97. University of Göttingen, Germany.
8. Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al. // J. Comput. Chem. 2001. **22**. P. 931.
9. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. **38**. P. 3098.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. **37**. P. 785.
11. Klamt A., Schüürmann G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993. P. 799.
12. Pye C.C., Ziegler T. // Theor. Chem. Acc. 1999. **101**. P. 396.
13. Valdés-Martínez J., Toscano R.A., Soriano-García M., Rubio M., Gymez-Lara J., Vázquez-M. M.A., Carranza S. // Polyhedron. 1989. **8**. P. 727.
14. Liu Z., Duan C., Li J., Liu Y., Mei Y., You X. // New J. Chem. 2000. **24**. P. 1057.
15. Fang C., Duan C., He C., Han G., Meng Q. // New J. Chem. 2000. **24**. P. 697.
16. Burrows A.D., Harrington R.W., Mahon M.F., Teat S.J. // Cryst. Eng. Commun. 2002. **4**. P. 539.
17. Casas J.S., Castineiras A., Lobana T.S., Sanchez A., Sordo J., Garcia-Tasende M.S. // J. Chem. Cryst. 2001. **31**. P. 329.
18. Kawamoto T., Kuma H., Kushi Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. **70**. P. 1599.
19. Kawamoto T., Kushi Y. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 3022.

Поступила в редакцию 27.02.05

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF *CIS*-BIS(CYCLOHEXANON-THIOSEMICARBAZONATO-N,S)NICKEL (II)

A.V. Yatsenko, I.K. Kudryavtsev, M.A. Zakharov, K.A. Paseshnichenko, L.A. Aslanov

(Division of General Chemistry)

The X-ray single-crystal diffraction study of *cis*-bis(cyclohexanon-thiosemicarbazonato-N,S)nickel (II) chelate complex has been carried out. As a result of intramolecular steric tensions, the [NiN₂S₂] coordination center is non-planar; the deviations of S and N atoms from the least-squares plane are 0,360 and 0,383 Å, respectively. The molecules are linked into layers by N-H...N hydrogen bonds. The predominant formation of *cis* isomer is in accordance with the results of DFT calculations.