

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИПЕРХЛОРАТА  
ГЕКСАКИС-(N-МЕТИЛТИОМОЧЕВИНА) ВИСМУТА(III)

© 2012 г. А. Д. Васильев\*, \*\*, Н. Н. Головнев\*, А. А. Лешок\*

\*Сибирский федеральный университет, Красноярск

\*\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

Синтезирован комплекс висмута(III) с N-метилтиомочевиной (Mtu,  $C_2H_6N_2S$ ) состава  $[Bi(C_2H_6N_2S)_6](ClO_4)_3$  и определена его кристаллическая структура. Она построена из октаэдрических катионов  $Bi(Mtu)_6^{3+}$  и анионов  $ClO_4^-$ . Атомы S координированы к Bi(III) (на оси 2) по вершинам октаэдра (Bi–S 2.7670(8), 2.8142(8) и 2.8315(8) Å), углы SBiS варьируют от 82.26(3)° до 96.13(2)°. Наличие в структуре аминных групп и атомов кислорода приводит к возникновению многочисленных водородных связей (ВС). Все атомы H аминных групп вовлечены в ВС; один из них связан с атомом серы. Один из атомов кислорода анионов  $ClO_4^-$  не участвует в ВС.

Тиомочевина и ее производные относятся к группе биологически активных молекул и широко используются при получении фармацевтических препаратов [1–3]. Они являются универсальными реагентами, применяемыми в промышленности [4, 5]. Известны их комплексы с Bi(III) различного состава и строения. Это успеш-

но используется в материаловедении [6], органическом синтезе [7] и аналитической химии [8].

В Кембриджской базе структурных данных [9] структура комплексов Bi(III) с N-алкилтиомочевинами не приведена.

Настоящая работа посвящена синтезу и определению структуры комплекса висмута(III) с N-

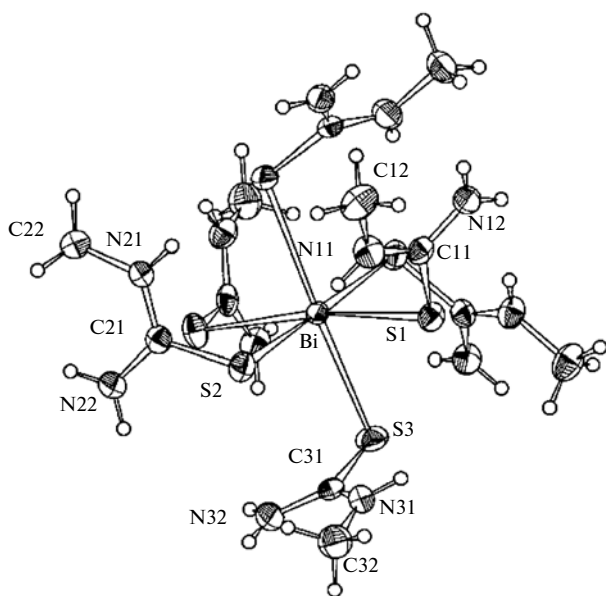


Рис. 1. Строение иона  $Bi(Mtu)_6^{3+}$  с нумерацией независимых атомов.

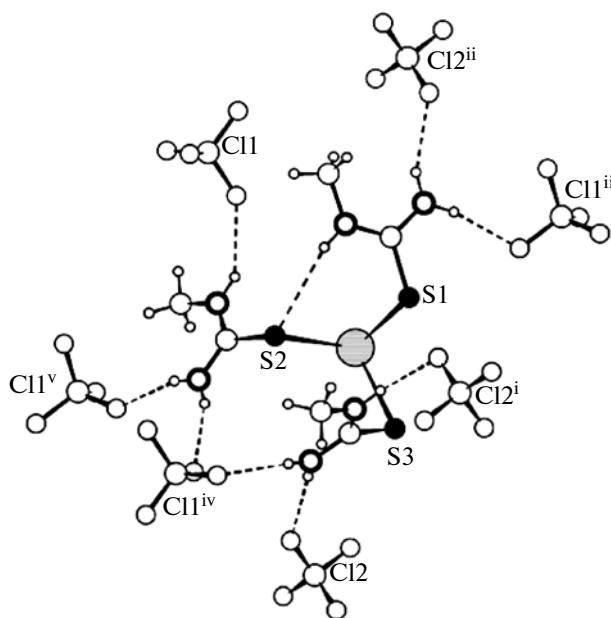


Рис. 2. Система водородных связей в соединении  $[Bi(Mtu)_6](ClO_4)_3$  (независимая часть катиона). Операции симметрии: i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; ii)  $x, 1+y, z$ ; iii)  $1-x, y, 1.5-z$ ; iv)  $1.5-x, 1.5-y, 2-z$ ; v)  $1.5-x, y-1.5, 2.5-z$ .

Таблица 1. Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры I

Молекулярный вес	1048.23
Пр. гр.	$C2/c$
$Z$	4
$a, b, c, \text{Å}$	22.811(1); 14.4167(8); 13.4098(7)
$\beta$ , град	121.086(1)
$V, \text{Å}^3$	3776.6(4)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.844
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5.276
$2\theta_{\text{max}}$ , град	58
Метод сканирования	$\varphi$ и $\omega$
Всего отражений	17806
Независимых отражений	4935
Отражений с $F > 4\sigma(F)$	4354
$R_{\text{int}}$	0.038
Пределы по $h, k, l$	$-31 \leq h \leq 31; -19 \leq k \leq 19; -18 \leq l \leq 18$
Весовая схема по $F^2$	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0234P)^2 + 2.2P]$ ; $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	213
$R1 [F_0 > 4\sigma(F_0)]$	0.0275
$wR2$ (все отражения)	0.0579
Параметр экстинкции	0.00019(3)
$F(000)$	2000
$GOOF$	1.08
$\Delta\rho_{\text{max}}, e/\text{Å}^3$	1.18
$\Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	-0.63

метилтиомочевинной (Mtu,  $C_2H_6N_2S$ ) состава  $[\text{Bi}(C_2H_6N_2S)_6](\text{ClO}_4)_3$  (I).

**Синтез I.** 0.172 г (1.92 ммоль) Mtu (Aldrich) растворяли в 20 мл 1 М  $\text{HClO}_4$ , к полученному рас-

твору добавляли 1.29 мл 0.249 М раствора перхлората висмута (0.32 ммоль  $\text{Bi(III)}$ ). Из полученного оранжевого раствора при стоянии в течение 1 сут осаждался красный кристаллический осадок. Его отфильтровывали и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Выход продукта 82%.

Содержание висмута находили комплексонометрическим титрованием, метилтиомочевинны – спектрофотометрически по собственному поглощению (235 нм,  $\epsilon = 11540$ ).

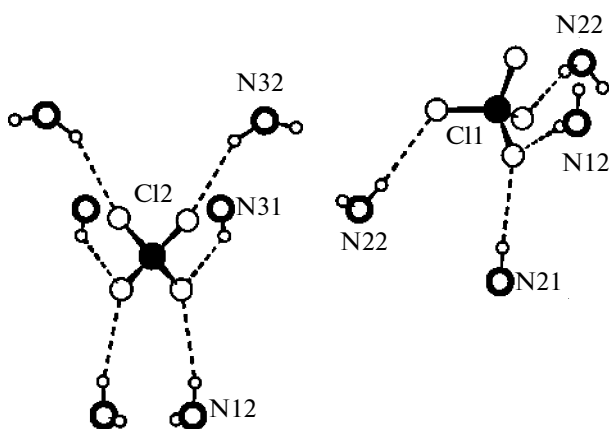


Рис. 3. Водородные связи в окружении ионов  $\text{ClO}_4^-$ .

	Bi	Mtu
Найдено, %:	19.76;	52.0.
Для $C_{12}H_{36}BiCl_3N_{12}O_{12}S_6$		
вычислено, %:	19.94;	51.6.

**РСА.** Для анализа отобрали кристалл размерами  $0.36 \times 0.33 \times 0.29$  мм. Интенсивность отражений измеряли с помощью рентгеновского монохроматического дифрактометра SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение).

Таблица 2. Геометрические характеристики водородных связей в структуре I

D–H...A*	Расстояние, Å		Углы DHA, град	Координаты атома A
	H...A	D...A		
N11–H11...S2	2.85	3.652(3)	154	1 – x, y, 1.5 – z
N12–H12A...O21	2.21	3.025(4)	155	1 – x, 1 + y, 1.5 – z
N12–H12B...O11	2.17	3.023(4)	166	
N21–H21...O11	2.22	2.986(4)	147	
N22–H22A...O12	2.24	3.087(4)	164	1.5 – x, y – 1/2, 2.5 – z
N22–H22B...O14	2.22	3.057(4)	161	1.5 – x, 1.5 – y, 2 – z
N31–H31...O21	2.30	3.063(4)	147	1 – x, 1 – y, 1 – z
N32–H32A...O12	2.57	3.434(4)	175	1.5 – x, 1.5 – y, 2 – z
N32–H32B...O22	2.21	3.022(4)	155	1 – x, y, 1.5 – z

\* N–H 0.87 Å.

Для получения необходимого количества отражений эксперимент выполняли с охлаждением кристалла до 203 К. Экспериментальные поправки на поглощение вводили с помощью multi-scan метода и программы SADABS [10]. Модель структуры определяли прямыми методами (SHELXS) и уточняли полноматричным МНК с помощью комплекса SHELXL [11]. Из разностных синтезов электронной плотности определяли положения атомов водорода в катионе  $\text{Bi}(\text{Mtu})_6^{3+}$ , которые идеализировали и уточняли в связанной с неводородными атомами форме. В табл. 1 приведены параметры эксперимента и результаты уточнения структуры I.

CIF файл, содержащий полную информацию по структуре I, депонирован в КБСД (№ 778958) и может быть получен по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Атом висмута и один из атомов хлора расположены на оси второго порядка, независимой является половина иона  $\text{Bi}(\text{Mtu})_6^{3+}$ , на которую приходится полтора аниона  $\text{ClO}_4^-$ . При уточнении межатомные расстояния в трех независимых фрагментах Mtu оказались равными в пределах  $3\sigma$ , поэтому все они в дальнейшем уточнялись как равные, что не увеличило значение фактора расходимости. Эти фрагменты плоские с максимальным отклонением атомов 0.042(2) Å. Атомы серы координированы к висмуту по вершинам октаэдра: Bi–S 2.7670(8), 2.8142(8) и 2.8315(8) Å, углы SBiS 82.26(3)°–96.13(2)° (рис. 1). Наличие в структуре аминных групп и атомов кислорода приводит к возникновению многочисленных водородных связей (ВС) (табл. 2). Все атомы водорода аминных групп вовлечены в ВС, один из них связан с атомом серы соседнего лиганда Mtu

(рис. 2). Один из атомов кислорода анионов  $\text{ClO}_4^-$  не задействован в ВС (рис. 3). По классификации [12, с. 52] ВС N–H...S относится к слабым с преимущественно электростатическим взаимодействием. Образование таких внутримолекулярных ВС между соседними молекулами тиомочевин (Tu) также установлено в структуре тиомочевинных комплексов Bi(III), например, в структуре  $[\text{Bi}(\text{Tu})_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [9] имеются две ВС (H...S 2.52 Å,  $\angle\text{NHS}$  144°; H...S 2.56 Å,  $\angle\text{NHS}$  = 169°).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chigwada T.R., Chikwana E., Simoyi R.H. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 1081.
2. Mamaeva E.A., Bakibaev A.A. // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 7521.
3. Kelner M.J., Bagnell R., Welch K.J. // J. Biol. Chem. 1990. V. 265. P. 1306.
4. Kudrik E.V., Theodoridis A., Eldik R.V. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2005. P. 1117.
5. Jagodzinski T.S. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 197.
6. Stavila V., Whitmire K.H., Rusakova I. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 5456.
7. Noel R., Song X., Jiang R. et al. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 7595.
8. Koch K.R. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 473.
9. Jameson G.B., Blaszo E., Oswald H.R. // Acta Crystallogr. C. 1984. V. 40. P. 350.
10. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
11. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
12. Студ Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 895 с.