

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИПЕРХЛОРАТА гексакис(ТИОМОЧЕВИНА)-бис((μ-ПЕРХЛОРАТО-О,О')- (ПЕРХЛОРАТО-О)-ВИСМУТА)

© 2013 г. А. Д. Васильев^{1, 2}, Н. Н. Головнев^{2, *}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

*E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 30.05.12 г.

Синтезирован комплекс $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_6(\text{ClO}_4)_4](\text{ClO}_4)_2$ (I) (Tu – тиомочевина) и методом РСА определена его структура. Кристаллографические данные I: $a = 14.205(1)$, $b = 13.083(1)$, $c = 22.078(2)$ Å, $\beta = 96.182(1)^\circ$, $V = 4079.1(7)$ Å³, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Молекула соединения расположена на оси симметрии второго порядка и состоит из биядерного катиона $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_6(\text{ClO}_4)_4]^{2+}$ и двух внешнесферных анионов ClO_4^- . Длины связей Bi–S 2.61–2.62 Å. Для каждого из концевых и мостиковых ионов ClO_4^- одно расстояние Bi–O изменяется от 2.744 до 3.048 Å, другое длиннее (3.167 или 3.269 Å) и рассматривается как укороченный контакт. В структуре имеется сетка водородных связей, в которую вовлечены все атомы водорода. Данные ИК- и КР-спектроскопии подтверждают координацию тиомочевины через атом серы.

DOI: 10.7868/S0132344X13020096

Координационная химия висмута, как и других постпереходных металлов, менее изучена, чем переходных элементов. Использование соединений висмута при лечении гастрита и язвы желудка, а также возможное применение его изотопа ²¹²Bi в противораковой терапии стимулируют дальнейшие исследования [1].

Тиомочевина (Tu, CH₄N₂S) относится к группе биологически активных молекул, широко используется при получении фармацевтических препаратов [2] и является универсальным реагентом в промышленности [3]. Ее комплексообразование с Bi(III) применяется в материаловедении [4] и аналитической химии [5]. Наблюдаемая необычная последовательность ступенчатых констант устойчивости комплексов $\text{Bi}(\text{Tu})_n^{3+}$ и $\text{Bi}(\text{Mtu})_n^{3+}$ (Mtu = N-метилтиомочевина) в хлорнокислых растворах [6, 7] может быть следствием координации ионов ClO_4^- к ионам Bi^{3+} , на что указывают данные EXAFS и LAXS [8].

В настоящей работе получен комплекс $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_6(\text{ClO}_4)_4](\text{ClO}_4)_2$ (I) и методом РСА определена его кристаллическая структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов марки “х.ч.” использовали Tu, HClO₄ и Bi₂O₃. Раствор $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ получали растворением Bi₂O₃ в избытке 9 М HClO₄.

Синтез I. К 0.5 М раствору перхлората висмута в 1 М HClO₄ добавляли избыточное количество кристаллической тиомочевины; через сутки отфильтровывали нерастворимый остаток. При стоянии фильтрата в течение 2–5 сут осаждался желтый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали и промывали ацетоном. Выход продукта по висмуту 70–82%.

Найдено, %: C 4.37; H 2.03; N 12.04; S 12.67.

Для C₆H₂₄Bi₂N₁₂O₂₄S₆Cl₆

вычислено, %: C 4.60; H 1.74; N 11.62; S 13.08.

ИК-спектр I (ν , см⁻¹): 464 $\delta_2(\text{ClO}_4)$, 627 $\delta_1(\text{ClO}_4)$ и $\beta(\text{SCN})$, 707 $\nu(\text{C}=\text{S})$, 1094 $\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C}=\text{S})$, 1120 $\nu_1(\text{ClO}_4)$, 1618 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 2926, 3192, 3280 и 3388 $\nu(\text{NH})$. Отнесение полос сделано согласно [9, 10]. Снижение частоты $\nu(\text{C}=\text{S})$ тиомочевины с 733 до 707 см⁻¹ указывает на координацию Tu через атом S [9, 10]. В спектре КР I обнаружены четыре полосы некоординированного иона ClO_4^- (466, 627, 928 и 1111 см⁻¹) и полоса при 239 см⁻¹, отнесенная ранее к $\nu(\text{Bi}-\text{S})$ [11].

Таблица 1. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры I

| Параметр | Значение |
|--|--|
| Температура, К | 298 |
| Пр. гр. | <i>C2/c</i> |
| <i>Z</i> | 4 |
| $2\theta_{\max}$, град | 57 |
| <i>a</i> , Å | 14.205(1) |
| <i>b</i> , Å | 13.083(1) |
| <i>c</i> , Å | 22.078(2) |
| β , град | 96.182(1) |
| <i>V</i> , Å ³ | 4079.1(7) |
| ρ (выч.), г/см ³ | 2.396 |
| μ , мм ⁻¹ | 9.41 |
| Всего измерено отражений | 18979 |
| Независимых отражений (R_{int}) | 5148 (0.069) |
| Число отражений с $F > 4\sigma(F)$ | 3476 |
| Диапазон индексов <i>h, k, l</i> | $-19 \leq h \leq 18$; $-17 \leq k \leq 17$; $-29 \leq l \leq 29$ |
| Весовая схема (по F^2) | $w = [\sigma^2 + (0.0469P)^2]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |
| Число уточняемых параметров | 254 |
| $R_1 (F_o > 4\sigma(F_o))$ | 0.043 |
| wR_2 | 0.1036 |
| Коэффициент экстинкции | 0.00041(4) |
| GOOF | 0.989 |
| $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e/Å ³ | 1.163/−1.335 |

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния и валентные углы в структуре I

| Связь | <i>d</i> , Å | Связь | <i>d</i> , Å |
|-------------|-----------------|--------------|-----------------|
| Bi–S(1) | 2.620(2) | Bi–O(13) | 2.916(6) |
| Bi–S(2) | 2.610(2) | Bi–O(21) | 3.048(7) |
| Bi–S(3) | 2.610(2) | Bi–O(22) | 3.167(6) |
| Bi–O(11a) | 2.744(7) | Bi–O(11) | 3.269(8) |
| S(1)–C(1) | 1.741(8) | C(2)–N(21) | 1.307(10) |
| S(2)–C(2) | 1.726(8) | C(2)–N(22) | 1.304(10) |
| S(3)–C(3) | 1.752(8) | C(3)–N(31) | 1.296(9) |
| C(1)–N(11) | 1.298(9) | C(3)–N(32) | 1.307(9) |
| C(1)–N(12) | 1.308(9) | | |
| Угол | ω , град | Угол | ω , град |
| S(1)BiS(2) | 90.93(7) | O(13)BiS(3) | 81.6(2) |
| S(1)BiS(3) | 91.40(6) | O(13)BiO(11) | 100.4(2) |
| S(2)BiS(3) | 91.78(7) | O(21)BiS(1) | 77.7(1) |
| O(11)BiS(1) | 83.3(2) | O(21)BiS(2) | 102.4(1) |
| O(11)BiS(2) | 171.1(2) | O(21)BiS(3) | 162.2(1) |
| O(11)BiS(3) | 81.6(2) | O(21)BiO(11) | 83.1(2) |
| O(13)BiS(1) | 83.3(2) | O(21)BiO(13) | 113.4(2) |
| O(13)BiS(2) | 171.1(2) | | |

Анализ на C, H, N, S выполняли на элементном анализаторе Flash EA 1112.

РСА. Исследован кристалл I желтого цвета размером 0.33 × 0.19 × 0.18 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 [12] методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса программ SHELXTL [13]. 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.

Структура I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (КБСД № 878996; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекула [Bi₂(Tu)₆(ClO₄)₄](ClO₄)₂ расположена на оси симметрии второго порядка. Каждый ион Bi³⁺ находится в центре октаэдра BiO₃S₃ (рис. 1). Связь октаэдров осуществляется через

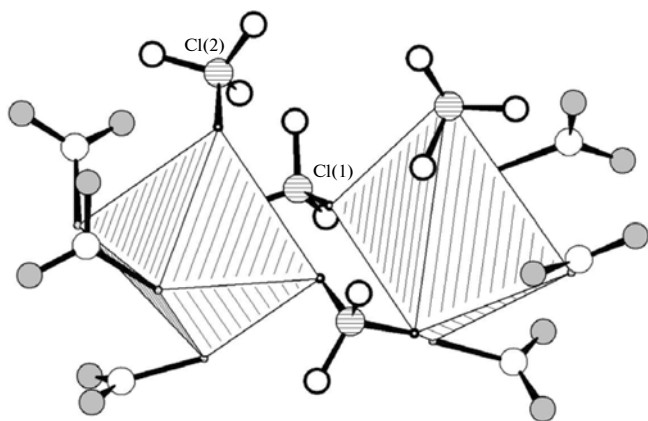


Рис. 1. Полиэдрическое строение катиона $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_6(\text{ClO}_4)_4]^{2+}$. Затемненные кружки – атомы N.

тетраэдр ClO_4^- и его симметричный аналог. Третьей вершиной симметрически независимого октаэдра является атом кислорода второго тетраэдра ClO_4^- . Три оставшиеся вершины октаэдра образуют атомы S молекул Tu. В структуре имеется еще один ион ClO_4^- , который находится во внешней сфере. На рис. 2 изображен катион $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_6(\text{ClO}_4)_4]^{2+}$ и независимый анион ClO_4^- .

Две связи $\text{Bi}-\text{O}(13)$ и $\text{Bi}-\text{O}(21)$ 2.916(6) и 3.048(7) Å сравнительно слабые. Без их учета невозможно представить разумное строение полиэдра. Согласно КБСД [14], в трех из 38 структур, содержащих фрагмент $\text{S}_3\text{Bi}-\text{O}$, длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ близки к полученным и составляют 3.071 Å (код HOZVATO1), 2.937 Å (CELJOS) и 2.990 Å (АТИУЕН). Эти факты согласуются с предположением об октаэдрическом окружении $\text{Bi}(\text{III})$ в I.

Геометрические параметры структуры I приведены в табл. 2. Кроме указанных выше связей $\text{Bi}-\text{O}$, отметим укороченные контакты $\text{Bi}-\text{O}(22)$ 3.167 Å и $\text{Bi}-\text{O}(11)$ 3.269 Å, обозначенные на рис. 2 пунктиром. Другие расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ превышают 4 Å. Расстояния $\text{Cl}-\text{O}$ находятся в интервале 1.384(7)–1.433(6) Å. Выпадает из этого интервала расстояние $\text{Cl}(2)-\text{O}(24)$ (1.309(8) Å), что связано с ошибкой вычисления из-за большой амплитуды колебаний этого атома кислорода. Молекулы Tu имеют обычную плоскую конформацию.

Благодаря наличию групп ClO_4^- , в структуре имеется сетка водородных связей (ВС), в которую вовлечены все атомы водорода. Пространственное расположение ВС показано на рис. 3, а их параметры даны в табл. 3.

Существование внутрисферных перхлоратных комплексов $\text{Bi}(\text{III})$ установлено методами EXAFS и LAXS [8]. Так, в 0.80 M растворе перхлората висмута, содержащем 1.87 моль/л хлорной кислоты,

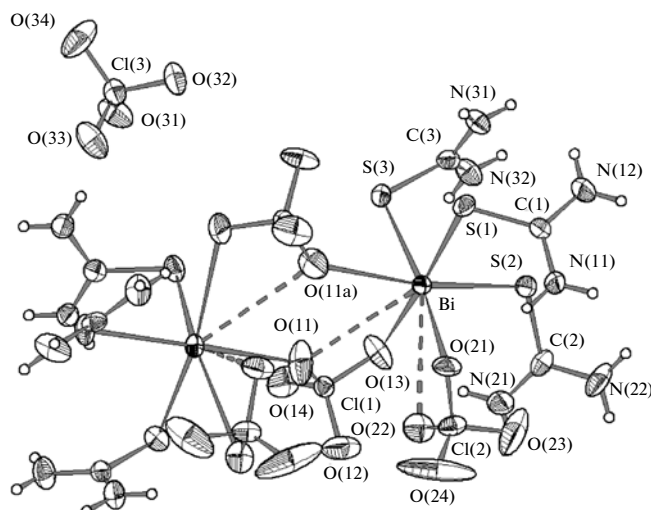


Рис. 2. Ионы $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_6(\text{ClO}_4)_4]^{2+}$ и ClO_4^- с нумерацией атомов. Контакты $\text{Bi}\cdots\text{O}$ с расстоянием >3.1 Å отмечены пунктирными линиями. Атом O(11a) связан с O(11) преобразованием $(1-x; y; 0,5-z)$. Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с доверительной вероятностью 25%.

образуется $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_2^+$, а при концентрациях ClO_4^- 3.86 моль/л и $\text{Bi}(\text{III})$ 0.66 моль/л – $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3^{2+}$. Эти данные подтверждаются PCA. Так, в $[\text{Bi}(\text{Cyclen})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_3]$ (Cyclen = 1,4,7,10-тетрааза-

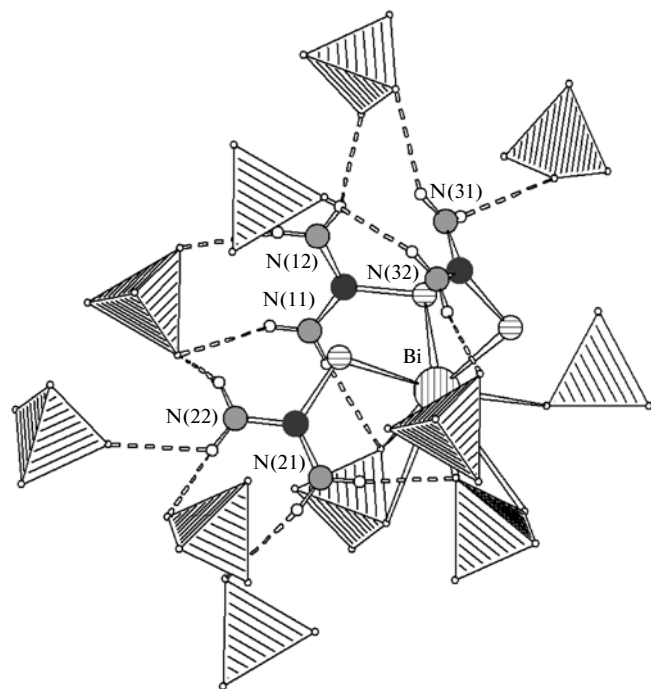


Рис. 3. Водородные связи в структуре I. Тетраэдрами изображены ионы ClO_4^- .

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

| Контакт D—H | Расстояние, Å | | | | Преобразование для атома А, град |
|----------------------|---------------|-------|-----------|----------------|----------------------------------|
| | D—H | H...A | D...A | Угол DHA, град | |
| N(11)—H(11A)...O(32) | 0.86 | 2.36 | 3.077(9) | 142 | 0.5 - x; 0.5 + y; 0.5 - z |
| N(11)—H(11B)...O(21) | 0.86 | 2.17 | 2.992(8) | 160 | |
| N(12)—H(12A)...O(31) | 0.86 | 2.13 | 2.974(10) | 165 | 0.5 - x; 0.5 + y; 0.5 - z |
| N(12)—H(12B)...O(24) | 0.86 | 2.09 | 2.900(10) | 156 | x - 0.5; y - 0.5; z |
| N(21)—H(21A)...O(32) | 0.86 | 2.43 | 3.149(10) | 142 | x; 1 - y; z - 0.5 |
| N(21)—H(21B)...O(13) | 0.86 | 2.08 | 2.929(11) | 172 | |
| N(22)—H(22A)...O(23) | 0.86 | 2.25 | 2.796(11) | 121 | 0.5 - x; 1.5 - y; -z |
| N(22)—H(22A)...O(14) | 0.86 | 2.58 | 3.286(10) | 140 | 1 - x; 1 - y; -z |
| N(22)—H(22B)...O(32) | 0.86 | 2.58 | 3.139(10) | 123 | 0.5 - x; 0.5 + y; 0.5 - z |
| N(31)—H(31A)...O(22) | 0.86 | 2.33 | 3.040(8) | 140 | x - 0.5; y - 0.5; z |
| N(31)—H(31A)...O(12) | 0.86 | 2.60 | 3.033(10) | 112 | x - 0.5; y - 0.5; z |
| N(31)—H(31B)...O(21) | 0.86 | 2.32 | 2.980(9) | 134 | 0.5 - x; y - 0.5; 0.5 - z |
| N(32)—H(32A)...O(33) | 0.86 | 2.23 | 3.012(10) | 151 | x - 0.5; 0.5 - y; z - 0.5 |
| N(32)—H(32B)...O(31) | 0.86 | 2.06 | 2.903(8) | 166 | 1 - x; y; 0.5 - z |

циклододекан) [15] (в КБСД код RIPXUJ) содержатся три монодентатно координированных перхлорат-иона (Bi—O 2.69–2.81 Å). Другие структурно охарактеризованные соединения висмута с координированным ClO₄⁻ нам неизвестны.

В настоящей работе впервые установлена структура комплекса Bi(III) с мостиковыми перхлорат-ионами. В комплексах иона Pb²⁺, изоэлектронного иону Bi³⁺, с азатиоэфирами длины связей Pb—O для координированного ClO₄⁻, как и в I, изменялись в широких пределах 3.06–3.36 Å. При определении формы координационного полиэдра Pb(II) авторами [16] принимались во внимание даже самые длинные связи Pb—O. Такой же способ μ-O,O,O'-координации ClO₄⁻ приведен для комплексов Pb(II), Ag(I) и Hg(II) [14]. Однако аналогичный учет укороченных контактов Bi—O(22) и Bi—O(11) в I, обозначенных пунктиром на рис. 1, при определении КЧ атома висмута мало обоснован. Для иона Bi³⁺ КЧ 6 (координационный полиэдр — искаженный октаэдр). Последнее может быть обусловлено связыванием с ионом Bi³⁺ лигандов разного сорта с различным типом координации ClO₄⁻ (O- и μ-O,O') и возможной стереохимической активностью неподеленной электронной пары 6s².

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.” (государственный контракт № 02.740.11.0629).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nan Yang, Hongzhe Sun // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. P. 2354.
2. Mamaeva E.A., Bakibaev A.A. // *Tetrahedron.* 2003. V. 59. P. 7521.
3. Kudrik E.V., Theodoridis A., Eldik R.V. et al. // *Dalton Trans.* 2005. P. 1117.
4. Бусев А.И., Тупцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
5. Stavila V., Whitmire K.H., Rusakova I. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 5456.
6. Головнев Н.Н., Егизарян М.Б., Федоров В.А. Мирунов В.Е. // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 1. С. 104.
7. Головнев Н.Н., Петров А.И., Лыхин А.О., Лешок А.А. // *Журн. неорган. химии.* 2012. Т. 57. № 4. С. 661.
8. Näslund J., Persson I., Sandstrom M. // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 18. P. 4012.
9. El-Bahy G.M.S., El-Sayed B.A., Shabana A.A. // *Vibrational Spectr.* 2003. V. 31. P. 101.
10. Bombicz P., Mutikainen I., Krunk M. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. P. 513.
11. Головнев Н.Н., Егизарян М.Б., Шеффер А.Д. // *Кoord. химия.* 1996. Т. 22. № 3. С. 171.
12. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
13. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.10. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
14. Cambridge Structural Database. Version 5.32. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2010.
15. Luckay R., Cukrowski I., Mashishi J. et al. // *Dalton Trans.* 1997. P. 901.
16. Aragoni M.C., Arca M., Bencini A. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 18. P. 8391.