

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
[Bi(N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНА)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

© 2016 г. А. Д. Васильев\*, \*\*, Н. Н. Головнев\*\*, М. К. Лесников\*\*

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

\*\*Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 09.07.2015 г.

Впервые определена структура комплекса Bi(III) с N-этилтиомочевинной (Ettu). Установлено, что кристаллическая структура [Bi(Ettu)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> состоит из искаженных октаэдрических катионов [Bi(Ettu–S)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>–O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и анионов ClO<sub>4</sub><sup>–</sup>. Отклонение от плоского строения одной из двух независимых молекул Ettu объяснено взаимным отталкиванием лигандов и особенностями образования водородных связей. Выявлено, что группа C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(Ettu) находится в *цис*-положении относительно тиокарбонильной группы.

DOI: 10.7868/S0044457X16060222

Соединения Bi(III) более двухсот лет используются в медицине для лечения различных заболеваний [1, 2]. Особый интерес в основном связан с их противоязвенной активностью [3]. Предполагается [4], что в организме образуются тиолатные комплексы, ингибирующие активность уреазы, которая необходима для жизнедеятельности бактерии *Helicobacter pylori*. Соединения Bi(III) относительно нетоксичны. Они могут индуцировать синтез тиол-обогащенных белков, снижающих побочные эффекты при применении противораковых препаратов платины [5].

Замещенные тиомочевинны и их комплексы с металлами находят применение в материаловедении, аналитической химии и в медицине [6, 7], например, являются потенциальными прекурсорами полупроводниковых материалов Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [8] и Bi<sub>9</sub>O<sub>7,5</sub>S [9].

Настоящая работа посвящена синтезу и определению структуры нового комплекса Bi(III) с N-этилтиомочевинной (Ettu).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез [Bi(Ettu)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (I).** 5 мл 0.3 М раствора Bi(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в 1 М ClO<sub>4</sub>, полученного растворением Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (х. ч.) в избытке HClO<sub>4</sub> (х. ч.), добавляли к твердой Ettu (Fluka, 98%) в мольном соотношении Bi(III) : Ettu = 1 : 6. Образовавшийся оранжевый кристаллический осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход продукта 60%. Монокристаллы, пригодные для РСА, полу-

чали медленным испарением фильтрата на воздухе при комнатной температуре.

**РСА.** Исследован оранжевый кристалл I размером 0.24 × 0.27 × 0.35 мм при 203 К. Интенсивности отражений измерены на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD детектором (Bruker AXS, MoK<sub>α</sub>-излучение). Поправки на поглощение введены по программе SADABS [10] методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXTL) [11]. Атомы водорода были размещены по геометрическим правилам и уточнены в связанном виде.

Принадлежность структуры I к тригональной пр. гр. P3<sub>1</sub>21 и пониженное значение дисперсии в распределении нормализованных структурных амплитуд – ⟨|E<sup>2</sup> – 1|⟩ = 0.645 – требовали проверки пространственных групп с более низкой симметрией в комплексе с мероэдрическим двойникованием. Однако все вариации правил двойникования с соответствующим уточнением структуры приводили к пр. гр. P3<sub>1</sub>21, для которой в процессе уточнения (табл. 1) надежно установлена абсолютная структура I. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1408478; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

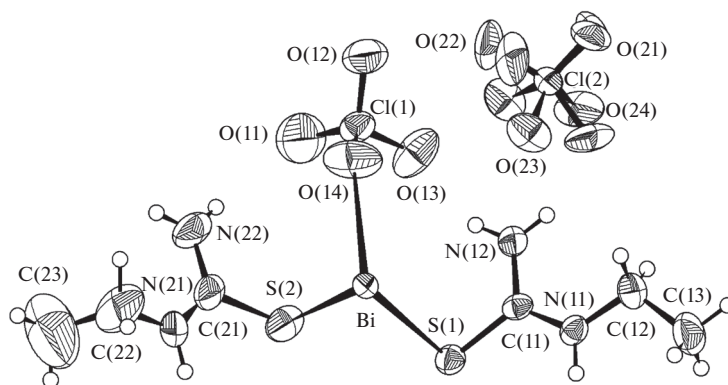


Рис. 1. Независимая часть  $[\text{Bi}(\text{Ettu})_4(\text{ClO}_4)_2]^+$  и нумерация атомов в I. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов рассчитаны с вероятностью 50%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура I построена из октаэдрических катионов  $[\text{Bi}(\text{Ettu})_4(\text{ClO}_4)_2]^+$  и тетраэдрических анионов  $\text{ClO}_4^-$ . Атомы Bi и Cl координированных анионов  $\text{ClO}_4^-$  расположены на оси

второго порядка с координатами  $x, x, 0.5$ . Внешне-сферный ион  $\text{ClO}_4^-$  разупорядочен (рис. 1).

Расстояние Bi—O в катионе сильно увеличено до 2.844(9) Å (среднее расстояние  $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$ , по литературным данным, составляет 2.27(5) Å [12]). Расстояния S1—C11 1.727(11) Å и S2—C21 1.756(15) Å в I больше, чем в тиомочевине (Tu) и ее N-производных (среднее расстояние C—S равно 1.705 Å; для Ettu таких данных нет [13]), что объясняется делокализацией электронной плотности при S-координации Ettu к Bi(III). Искажение октаэдра  $\text{BiS}_4\text{O}_2$  — следствие больших расстояний Bi—O. Так, если углы SBiS попадают в интервал  $78.27(10)^\circ-99.40(10)^\circ$ , то углы OBiS имеют разброс от  $77.6(2)^\circ$  до  $104.4(2)^\circ$ , а угол O14BiO14a равен  $111.6(5)^\circ$ . Интересно, что молекула Ettu, содержащая атом S2, неплоская, торсионный угол C21—N21—C22—C23 равен  $105(2)^\circ$ ; для молекулы с атомом S1 он составляет  $180(1)^\circ$ . Отклонение от плоского строения можно отнести за счет взаимного отталкивания лигандов и образования водородных связей (BC) C23—H8C...O22 и C22—H7A...O12 (табл. 2). В структуре присутствуют и другие BC (рис. 2).

N-алкилтиомочевина может существовать в двух конформациях, в которых алкильный радикал  $\text{C}_2\text{H}_5$  находится в *цис*- или *транс*-положении по отношению к тиокарбонильной группе [14]. *Транс*-положение этильных групп относительно группы CS в I, как и в девяти из десяти комплексов Ettu с Pt(II), Cd(II), Hg(II), Ag(I), Re(III) и Cu(I) [13], можно объяснить уменьшением взаимного отталкивания лигандов при такой конфигурации. Только в одном комплексе Cu(II) Ettu находится в форме *транс*-конформера [15].

Как и в I, во всех структурно охарактеризованных комплексах Ettu — концевой лиганд, координированный к металлу через атом S [13]. Мостиковая S,S-координация Tu к Bi(III) реализована в  $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_3(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [16]; на основании

Таблица 1. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры I

Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{BiCl}_3\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4$
<i>M</i>	924.04
Пр. гр.; <i>Z</i> ; сингония	$P3_121$ ; 3; тригональная
<i>a</i> , Å	11.866(2)
<i>c</i> , Å	19.480(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2375.4(8)
<i>F</i> (000)	1362
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.804
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6.146
$2\theta_{\text{max}}$ , град	51
<i>T</i> , К	203
Всего отражений	17947
Число независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2945 (0.065)
Число отражений с $F > 4\sigma(F)$	2683
Диапазон индексов	$-14 \leq h \leq 14; -14 \leq k \leq 14;$ $-23 \leq l \leq 23$
Число уточняемых параметров	201
Параметр экстинкции	0.0014(3)
Параметр Флэка	-0.007(6)
<i>R</i> 1 [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	0.0334
<i>wR</i> 2	0.0764
<i>GOOF</i>	1.022
$(\Delta\rho)_{\text{max}}/(\Delta\rho)_{\text{min}}$ , е/Å <sup>3</sup>	0.84/-0.74

Таблица 2. Геометрические параметры ВС в структуре I

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование координат атома A
	D–H	H...A	D...A		
N11–H1...O13	0.87	2.19	3.021(12)	161	$1 - y, x - y, z + 1/3$
N12–2A...O24	0.87	2.36	3.11(2)	144	$x, y, z$
N12–2B...O13	0.87	2.26	3.065(12)	153	$x, y, z$
N21–H5...O21	0.87	2.16	2.97(2)	156	$x - 1, y - 1, z$
N21–H5...O21	0.87	2.23	3.07(2)	164	$y - 1, x - 1, 1 - z$
N22–6A...O12	0.87	2.24	3.106(15)	172	$x - y, 1 - y, 2/3 - z$
N22–6B...O11	0.87	2.52	3.384(19)	170	$x, y, z$
C12–3A...O22	0.98	2.50	3.39(2)	152	$y, x, 1 - z$
C23–8C...O22	0.97	2.41	3.31(3)	153	$x - 1, y - 1, z$
C22–7A...O12	0.98	2.32	3.20(2)	149	$x - y, 1 - y, 2/3 - z$

данных EXAFS она предположена в концентрированных водных растворах [17].

Некоординированный ион  $\text{ClO}_4^-$  в структуре I разупорядочен по двум ориентациям, координированный – упорядочен. Расстояния C11–O во внутрисферном ионе  $\text{ClO}_4^-$  лежат в диапазоне 1.387(11)–1.432(9) Å, углы OCl1O изменяются от 106.5(6)° до 112.3(8)°. В разупорядоченном тетраэдре некоординированного иона  $\text{ClO}_4^-$  расстояния C12–O находятся в интервале 1.300(15)–

1.503(16) Å, углы OCl2O изменяются от 101.9(9)° до 117.8(12)°. Для комплексов Bi(III) с Tu [18] и N-метилтиомочевинной (Mtu) [19] в перхлоратных водных растворах установлено необычное соотношение ступенчатых констант устойчивости ( $K_n$ ) типа  $K_{n+1} \geq K_n$ . Это может быть следствием координации  $\text{ClO}_4^-$  к  $\text{Bi}^{3+}$ , что согласуется с O-координацией ионов  $\text{ClO}_4^-$  в I. Кроме того, координированные ионы  $\text{ClO}_4^-$  (концевые и O,O'-мостиковые) есть в  $[\text{Bi}_2(\text{Tu})_6(\text{ClO}_4)_4](\text{ClO}_4)_2$  [20]. Таким образом, координация  $\text{ClO}_4^-$  к  $\text{Bi}^{3+}$  в водном растворе не исключается. С другой стороны, комплекс  $[\text{Bi}(\text{Mtu})_6](\text{ClO}_4)_3$  не содержит внутрисферных ионов  $\text{ClO}_4^-$  [21]. Совокупность этих фактов можно объяснить влиянием природы тиомочевинного лиганда и условий синтеза на координационное окружение Bi(III).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Briand G.G., Burford N. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 9. P. 2601.
2. Ge R., Sun H. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 4. P. 267.
3. Shudofsky A.D. // Chem. Res. Toxicol. 2015. V. 28. № 5. P. 829.
4. Sun H., Li H., Harvey I. et al. // J. Biol. Chem. 1999. V. 274. № 41. P. 2904.
5. Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность. Т. 1. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 456 с.
6. Saeed A., Flörke U., Erben M.F. // J. Sulf. Chem. 2014. V. 35. № 3. P. 318.
7. Koch K. R. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 473.
8. Cao Y., Bernechea M., MacLachlan A. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 10. P. 3700.

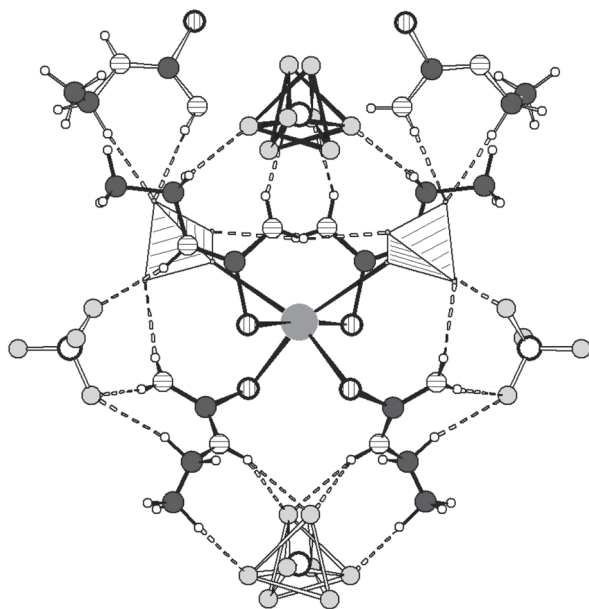


Рис. 2. ВС (пунктирные линии) в структуре I. Черные кружки – атомы С, горизонтально заштрихованные – N, вертикально заштрихованные – S. Внутрисферные ионы  $\text{ClO}_4^-$  изображены в виде тетраэдров.

9. *Liao X.H., Wang H., Zhu J.J., Chen H.Y.* // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. P. 2339.
10. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2.01. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
11. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.10. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
12. Intern. Tabl. for Crystallography, v. C, Mathematical, Physical and Chemical Tables / Ed. Prince E. Dordrecht—Boston—London: Kluwer Academic Publishers, 2004. Table 9.4.1.7. P. 786.
13. Cambridge Structural Database. Ver. 5.36. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2014.
14. *Jones P.G., Taouss C., Teschmit N., Thomas L.* // Acta Crystallogr. 2013. V. 69B. № 9. P. 405.
15. *Warda S.A.* // Z. Kristallogr. NCS. 1999. B. 214. № 1. S.74.
16. *Bensch W., Blazso E., Dubler E., Oswald H.R.* // Acta Crystallogr. 1987. V. 43C. № 9. P. 1699.
17. *Erenburg S.B., Trubina S.V., Golovnev N.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. № 3. P. 461.
18. *Golovnev N.N., Egizaryan M.B., Fedorov V.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. № 1. P. 104.
19. *Головнев Н.Н., Петров А.И., Лыхин А.О., Лешок А.А.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 661 [*Golovnev N.N., Petrov A.I., Lykhin A.O., Leshok A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 4. P. 596].
20. *Vasiliev A.D., Golovnev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 2. P. 161.
21. *Васильев А.Д., Головнев Н.Н., Лешок А.А.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 587 [*Vasiliev A.D., Golovnev N.N., Leshok A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 4. P. 525].