

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ИОДИДА ЦИНКА
С ТИОМОЧЕВИНОЙ, $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$

© 2013 г. Д. В. Альбов, Е. А. Буравлев*, Е. В. Савинкина*, И. А. Замилацков*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

* Московская государственная академия тонкой химической технологии

E-mail: evgenii.sci@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2012 г.

Получено и исследовано методом рентгеноструктурного анализа комплексное соединение иодида цинка с тиомочевинной, $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$. Кристаллы моноклинные: $a = 10.494(2)$, $b = 7.473(2)$, $c = 14.871(4)$ Å, $\beta = 91.354(18)^\circ$, $V = 1165.9(5)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$. Структурной единицей кристалла является молекулярный комплекс $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$, в котором атом цинка координирует две молекулы тиомочевины через атом серы и два атома иода.

DOI: 10.7868/S0023476113010037

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является частью исследования по взаимодействию иодидов элементов 12 группы с амидами и тиоамидами и определению структуры образующихся комплексных соединений [1–6]. Комплексные соединения галогенидов кадмия с тиомочевинной $[Cd(CH_4N_2S)_2X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) имеют сходное молекулярное строение [7, 8]. В них атом металла тетраэдрически координирован двумя атомами галогена и двумя молекулами тиомочевины через атом серы. Аналогичное строение имеет комплекс хлорида цинка с этим лигандом $[Zn(CH_4N_2S)_2Cl_2]$ [9]. В [10] описана структура комплекса хлорида кадмия с тиомочевинной другого состава $[Cd(CH_4N_2S)_4Cl_2]$. В нем атом кадмия октаэдрически координирует четыре молекулы тиомочевины и два атома хлора. Цель данной работы – синтезировать комплекс иодида цинка с тиомочевинной и определить структуру его кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения комплекса $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$ иодид цинка (1.00 г, 3.13 ммоль) и тиомочевину (0.48 г, 6.26 ммоль) растворили в воде (10 мл). Полученный раствор оставили на воздухе до получения бесцветных кристаллов. Выход 65%.

Проведено рентгеноструктурное исследование полученных кристаллов. Кристаллографические характеристики, параметры съемки и уточнение структуры приведены в табл. 1. Уточнение выполнено по комплексу программ SHELXL97 [11].

ИК-спектр комплекса $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$ записан на приборе Infracum FT-02 (500–4000 см⁻¹) в вазелиновом масле.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
a, b, c , Å	10.4940(19), 7.473(2), 14.871(4)
β , град	91.354(18)
V , Å ³	1165.9(5)
D_x , г/см ³	2.686
Излучение, λ , Å	AgK α , 0.56087
μ , мм ⁻¹	4.066
T , К	293(2)
Размер образца, мм	0.30 × 0.30 × 0.30
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
θ_{max} , град	28.44
Пределы h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 7, 0 \leq l \leq 14$
Число отражений: измеренных/независимых/с $I > 2\sigma(I)$	1220/1159/924
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	100
Весовая схема	$1/[s^2(F_o^2) + (0.100P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недостоверности:	
wR_2 по N_1	0.1481
R_1 по N_2	0.0591
S	1.201
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å ³	1.282/–1.584
Программы	SHELXS97, SHELXL97 [11]

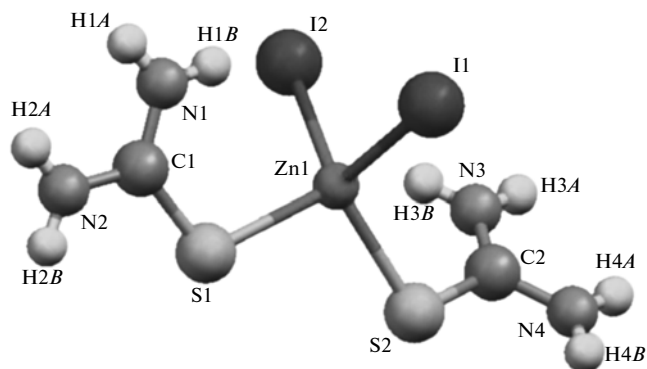


Рис. 1. Нумерация атомов и строение молекулы $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$.

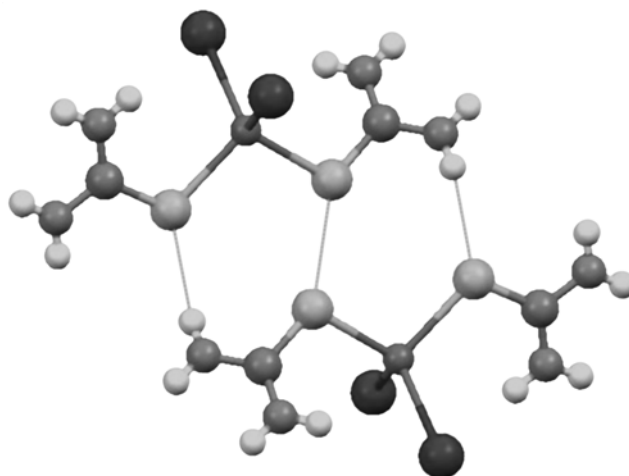


Рис. 2. Строение димеров в кристалле $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$.

Структура депонирована в Кембриджский банк структурных данных, CCDC № 910067.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурной единицей кристалла является молекулярный комплекс $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$, в котором атом цинка координирует две молекулы тиомочевины через атом серы и два атома иода (рис. 1). Расстояния Zn–S и Zn–I равны 2.338, 2.353 и 2.613, 2.620 Å соответственно (табл. 2).

Молекулы тиомочевины плоские, угол между их плоскостями 48.82°. Центральный атом цинка располагается в плоскости, проходящей через атомы S1C1N1N2, но заметно выходит из плоскости, проходящей через атомы S2C2N3N4; выход составляет 0.015 и 1.482 Å соответственно. При этом одна из аминогрупп молекулы тиомочевины S2C2N3N4 находится на довольно близком расстоянии от атома I2 (I2...N3 3.653 Å), что вызывает заметное увеличение угла S2–Zn1–I2 до 116.31° по сравнению с остальными углами при атоме Zn: I–Zn–S 109.7°–110.5°, I–Zn–I 107.7°, S–Zn–S 102.4°.

Молекулы $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$ объединены в centrosymmetric димеры короткими контактами S...S (3.437 Å) и двумя водородными связями N–H...S (рис. 2, табл. 2). В соединении иодида цинка с мочевиной, $[Zn(CH_4N_2O)_2I_2]$, [12], также

построенного из молекулярных комплексов, такие димеры отсутствуют.

Димеры объединены в слои короткими контактами N–H...I. В отличие от $[Zn(CH_4N_2O)_2I_2]$ [12], где молекулы мочевины задействованы в образовании водородных связей N–H...I с участием обеих аминогрупп, в структуре $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$ можно выделить два типа координированных молекул тиомочевины. В одной молекуле группа NH₂, вовлеченная в водородную связь с атомом серы соседнего комплекса, образует еще одну сильную водородную связь N–H...I с другим комплексом, вторая группа NH₂ остается свободной. Во второй молекуле тиомочевины две группы NH₂ образуют три более слабые водородные связи N–H...I с двумя соседними атомами йода из разных комплексов (табл. 2).

Между слоями димеров контакты ван-дер-ваальсовы. ИК-спектр комплекса близок к ИК-спектру лиганда. Отсутствие сдвигов полос поглощения тиомочевины при образовании комплексов с цинком и кадмием отмечено и другими авторами [13].

Полученное в настоящей работе комплексное соединение имеет молекулярное строение, ана-

Таблица 2. Водородные связи в структуре $[Zn(CH_4N_2S)_2I_2]$

$D-H\cdots A$	$D\cdots A$, Å	$D-H$, Å	$H\cdots A$, Å	Угол $D-H\cdots A$, град	Преобразование симметрии для атома A
N1–H1A...I1	3.831	0.858	3.079	147.57	$x, 1/2 - y, -1/2 + z$
N2–H2B...I1	3.826	0.862	2.983	166.35	$1 - x, 1/2 + y, 1.5 - z$
N2–H2A...I1	3.820	0.857	3.072	146.95	$x, 1/2 - y, -1/2 + z$
N4–H4A...I2	3.670	0.861	2.856	158.27	$x, 1.5 - y, 1/2 + z$
N4–H4B...S1	3.446	0.859	2.600	168.54	$1 - x, 1 - y, 2 - z$

логичное комплексным соединениям кадмия [7, 8] и цинка [9] того же состава, которые при этом имеют разные кристаллические структуры. Сравнение параметров элементарной ячейки показывает, что полученное в данной работе соединение иодида цинка с тиомочевинной изоструктурно комплексу иодида кадмия [9]. Таким образом, близость кристаллических структур в большей степени определяется наличием одинаковых галогенид-ионов, а не центральных атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Н.Е., Палкина К.К., Савинкина Е.В., Замлацков И.А. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. С. 1632.
2. Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A., Albov D.V. // Acta Cryst. E. 2007. V. 63. P. m1094.
3. Савинкина Е.В., Замлацков И.А., Альбов Д.В. // Координац. химия. 2007. Т. 33. С. 407.
4. Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Albov D.V. et al. // Acta Cryst. E. 2007. V. 63. P. m1335.
5. Zamilatskov I.A., Buravlev E.A., Savinkina E.V. et al. // Acta Cryst. E. 2007. V. 63. P. m2669.
6. Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. P. 1458.
7. Marcos C., Alia J.M., Adovasio V. et al. // Acta Cryst. C. 1998. V. 54. P. 1225.
8. Durski Z., Boniuk H., Majorowski S. // Roczn. Chem. 1975. V. 49. P. 2101.
9. Bombicz P., Madarász J., Krunk M. et al. // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. P. 457.
10. Jiang X.N., Yu W.T., Yuan D.R. et al. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2000. V. 215. P. 499.
11. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
12. Фурманова Н.Г., Реснянский В.Ф., Сулайманкулов К.С. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 58.
13. Dhutane N.R., Hussaini S.S., Nawarkhele V.V., Shirsat M.D. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 897.