

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:548.31

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
НИТРАТА ТРИС(4-АЛЛИЛТИОСЕМИКАРБАЗИД)ХРОМА(III) ГИДРАТАЮ.М. Чумаков^{1,3}, П.А. Петренко¹, В.О. Граур², В.И. Цапков²,
А.П. Гуля²¹Институт прикладной физики АН Молдавии, Кишинев, Республика Молдова²Молдавский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

E-mail: vtsapkov@gmail.com

³Технологический институт Гебзе, Гебзе-Коджаэли, Турция, 41400

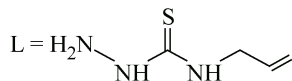
Статья поступила 23 января 2015 г.

Определена кристаллическая структура нитрата трис(4-аллилтиосемикарбазид)хрома(III) гидрата $[\text{CrL}_3](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{1,05}$ (**I**), где L — 4-аллилтиосемикарбазид. Независимая часть ячейки кристаллической структуры **I** содержит комплекс иона хрома с тремя бидентатно координированными молекулами L. Во внешней координационной сфере центрального атома находится разупорядоченная молекула воды и три нитрат-иона. Координационным полиэдром атома хрома в комплексе **I** является октаэдр. В кристалле комплексы исследованного соединения объединяются между собой внешнесферными нитрато-группами в разветвленную трехмерную сеть водородных связей.

DOI: 10.15372/JSC20160126

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, координационные соединения хрома, 4-аллилтиосемикарбазид.

Тиосемикарбазид и его производные образуют устойчивые координационные соединения практически со всеми переходными металлами. Многие из этих веществ проявляют биологическую активность. Установлено [1–4], что эти свойства комплексов хорошо согласуется с их строением. В связи с этим синтез и изучение структурных особенностей новых координационных соединений металлов с производными тиосемикарбазида представляет как научный, так и практический интерес.



Целью настоящей работы является синтез и установление структурных особенностей нитрата трис(4-аллилтиосемикарбазид)хрома(III) гидрата $[\text{CrL}_3](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{1,05}$ (**I**), где L — 4-аллилтиосемикарбазид.

Экспериментальная часть. Соединение **I** получено по следующей методике: к раствору, содержащему 10 ммоль $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл этанола, при перемешивании и нагревании на водяной бане (50–55 °С) прибавляют раствор, содержащий 30 ммоль 4-аллилтиосемикарбазида в 30 мл этилового спирта. При этом образуется фиолетовый раствор, из которого при медленном выпаривании в течение суток выпадает мелкокристаллическое вещество темно-фиолетового цвета (выход 65 %), которое отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают не-

большим количеством этанола, эфира и сушат на воздухе. Его состав установлен на основании данных элементного анализа.

Найдено, % : С 23,70, Н 4,48, N 25,47, S 14,57, Cr 7,78. Для $C_{12}H_{29,1}N_{12}O_{10,05}S_3Cr$ вычислено, %: С 22,16, Н 4,51, N 25,84, S 14,79, Cr 7,99.

Соединение **I** хорошо растворимо в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, воде и спиртах. Его монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены перекристаллизацией исследуемого вещества из этанола.

Рентгеноструктурный анализ комплекса **I** проведен на дифрактомете Xcalibur от Oxford Diffraction [5]. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программам SHELX-97 [6]. Атомы водорода включены в уточнение в геометрически рассчитанных позициях, а их температурные факторы U_H приняты в 1,2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и кислорода. Координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 1004563). Геометрические расчеты и рисунки выполнены с помощью программы PLATON [7], для представления упаковок структур оставлены только те атомы водорода, которые участвуют в водородных связях. Для анализа полученных структур использовали Кембриджский банк данных (версия 5.30) [8, 9]. Основные параметры эксперимента, решения и уточнение структур следующие: $C_{12}H_{29,1}N_{12}O_{10,05}S_3Cr$, размеры образца 0,23×0,16×0,04 мм, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, $M = 1297,08$, кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 11,4367(6)$, $b = 12,9097(6)$, $c = 19,5571(7) \text{ \AA}$, $\beta = 92,430(4)^\circ$, $V = 2884,9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,493 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,678 \text{ мм}^{-1}$, 9396 измеренных отражений ($\theta_{\text{max}} = 25,05^\circ$), из них 5096 независимых, 1571 с $I > 2\sigma(I)$, 349 уточняемых параметра, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0537$ и $wR_2 = 0,1019$, $\Delta\rho(\text{max} / \text{min}) = 0,426 / -0,284 \text{ e/\AA}^3$.

Обсуждение результатов. Независимая часть ячейки кристаллической структуры **I** содержит комплекс иона хрома с тремя бидентатно координированными молекулами L (см. таблицу). Во внешней координационной сфере центрального атома находится разупорядоченная молекула воды и три нитрат-иона (рис. 1). Координационным полиэдром атома хрома в комплексе **I** является октаэдр, длины связей центрального атома с донорными атомами бидентатных лигандов Cr—S и Cr—N попарно составляют 2,336(2), 2,342(2); 2,340(2), 2,087(5) и 2,091(5), 2,103(5) \AA соответственно. Углы при атоме хрома, образуемые этими связями, лежат в пределах $171,5(1) \div 173,6(2)$ и $83,1(2) \div 93,7(2)^\circ$. Объем координационного многогранника атома хрома в комплексе составляет $14,411 \text{ \AA}^3$. В металлоциклах соединения **I** наблюдается перегиб по линии S...N, углы между плоскостями Cr(1)S(1)N(1) и S(1)N(1)N(2)C(1) равны 8,7, 10,2 и $9,4^\circ$ соответственно для лигандов А, В и С. При этом лиганды А, В, С не являются плоскими, угол между плоскостями фрагментов S(1)N(1)N(2)C(1) и N(3)C(2)C(3)C(4) для них равны 76,1,

Некоторые межатомные расстояния (d) и валентные углы (ω) для соединения **I**

Связь	A ($d, \text{ \AA}$)	B ($d, \text{ \AA}$)	C ($d, \text{ \AA}$)	Связь	A ($d, \text{ \AA}$)	B ($d, \text{ \AA}$)	C ($d, \text{ \AA}$)
Cr(1)—S(1)	2,336(2)	2,342(2)	2,340(2)	N(1)—N(2)	1,398(7)	1,420(6)	1,412(6)
Cr(1)—N(1)	2,087(5)	2,091(5)	2,103(5)	N(2)—C(1)	1,320(8)	1,343(8)	1,333(8)
S(1)—C(1)	1,716(7)	1,710(7)	1,700(6)	N(3)—C(1)	1,318(8)	1,303(8)	1,317(7)

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
N(1A)—Cr(1)—N(1B)	91,3(2)	N(1C)—Cr(1)—S(1C)	83,12(15)	N(1A)—Cr(1)—S(1B)	93,74(15)
N(1A)—Cr(1)—N(1C)	91,6(2)	N(1A)—Cr(1)—S(1A)	83,17(16)	N(1B)—Cr(1)—S(1B)	83,24(15)
N(1B)—Cr(1)—N(1C)	93,1(2)	N(1B)—Cr(1)—S(1A)	171,53(16)	N(1C)—Cr(1)—S(1B)	173,59(16)
N(1A)—Cr(1)—S(1C)	172,87(16)	N(1C)—Cr(1)—S(1A)	93,50(16)	S(1C)—Cr(1)—S(1B)	91,86(8)
N(1B)—Cr(1)—S(1C)	93,73(16)	S(1C)—Cr(1)—S(1A)	92,36(9)	S(1A)—Cr(1)—S(1B)	90,68(8)

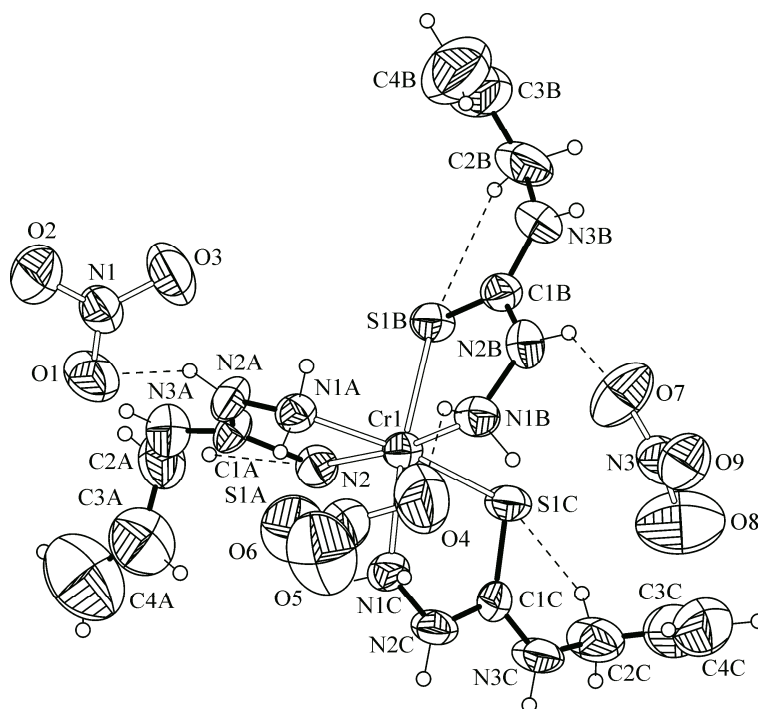


Рис. 1. Нумерация атомов в комплексе соединения I

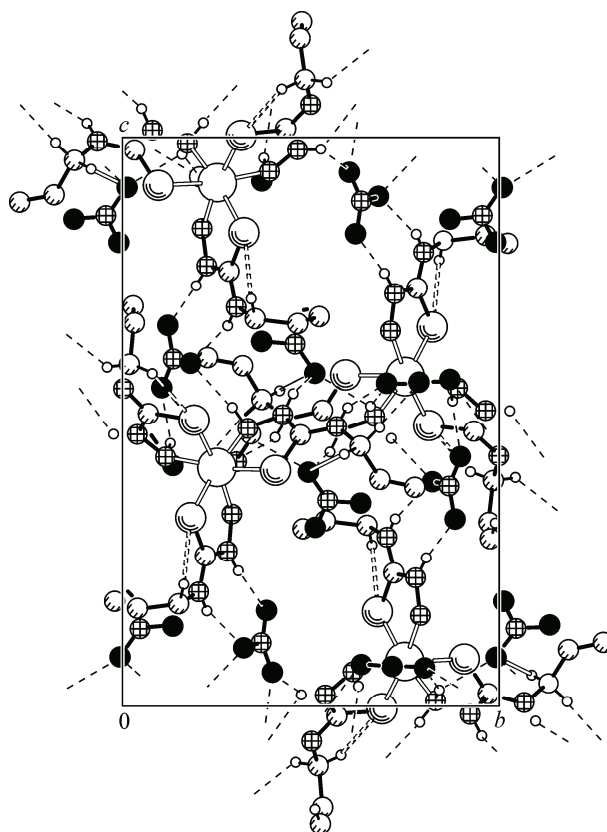


Рис. 2. Фрагмент упаковки соединения I в кристалле

75,3, 83,5°. В кристалле комплексы исследованного соединения объединяются между собой внешнесферными нитрато-группами в разветвленную трехмерную сеть водородных связей (рис. 2). При этом, согласно критерию, предложенному в [7] ($H \cdots Cg < 3,0 \text{ \AA}$, $\gamma < 30,0^\circ$, где γ — это угол между вектором HCg и нормалью к ароматическому циклу), в кристаллической упаковке исследуемого соединения осуществляется также $X-H \cdots Cg$ взаимодействие $Cr(1)S(1C)N(1C)N(2C)C(1C)$ (x,y,z) (π -кольцо). Так, для взаимодействия $N(1B)-H1BA \cdots Cg$ расстояние между атомами водорода и центроидами металлоциклов равно $2,79 \text{ \AA}$, а значения величин γ составляют $29,7^\circ$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leovac V.M., Jovanovic L.S., Divjakovic V. et al.* // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 49.
2. *Rapheal P.F., Manoj E., Prathapachandra Kurup M.R., Suresh E.* // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 607.
3. *Chun-Ying Duan, Yu-Peng Tian, Cun-Yuan Zhao, Xiao-Zeng You, Mak T.C.W.* // Polyhedron. – 1997. – **16**. – P. 2857.
4. *Vrdoljak V., Cindric M., Milic D., Matković-Čalogović D., Novak P., Kamenar B.* // Polyhedron. – 2005. – **24**. – P. 1717.
5. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.52 (release 06-11-2009 CrysAlis171.NET)
6. *Sheldrich G.M.* // Acta Cryst. – 2008. – **A64**. – P. 112.
7. *Spek A.L.* // J. Appl. Cryst. – 2003. – **36**. – P. 7.
8. *Bruno I.J., Cole J.C., Edginton P.R. et al.* // Acta Cryst. B. – 2002. – **58**. – P. 389.
9. *Allen F.H.* // Acta Cryst. B. – 2002. – **58**. – P. 380.