

KAJIAN KRISTALOGRAFI SINAR-X KOMPLEKS $[\mu-1(2\text{-PIRIDIL-}\kappa\text{N})\text{ETANON 4-FENILTIOUREASEMIKARBAZONATO-}\kappa^2\text{N}^1, \text{S}]\text{BIS}[\text{IODOMERKURI(II)}]$ DAN $\text{BIS}(N\text{-4-METOKSIBENZOIL})\text{-}N'\text{-}O\text{-TOLILTIOUREA-}\kappa\text{S})\text{DIIODOMERKURI(II)}$

Mohd Sukeri Mohd Yusof^{1*} & Bohari M. Yamin²

¹Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi Malaysia, Universiti Malaysia Terengganu, 21030 K. Terengganu.

²Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43650 Bangi, Selangor.

Kata kunci: Merkuri kompleks, tiourea, benzoiltiourea

Abstrak

Kompleks $[\mu-1(2\text{-piridil-}\kappa\text{N})\text{etanon 4-feniltioureasemikarbazonato-}\kappa^2\text{N}^1, \text{S}]\text{bis}[\text{iodomerkuri(II)}]$, dan $\text{Bis}(N\text{-4-metoksibenzoil})\text{-}N'\text{-}o\text{-toliltiourea-}\kappa\text{S})\text{diiodomerkuri(II)}$, mempunyai formula molekul masing-masing $\text{Hg}_2(\text{L})_2\text{I}_2$ dan $\text{Hg}(\text{L})_2\text{I}_2$. Kedua-dua kompleks, mempunyai sistem hablur monoklinik dengan kumpulan ruang masing-masing adalah $\text{C}2/c$, $a=18.466(3)\text{\AA}$, $b=16.745(2)\text{\AA}$, $c=13.9140(19)\text{\AA}$, $\beta=129.174(2)^\circ$ dan $\text{P}2_1/c$, $a=10.848(3)\text{\AA}$, $b=24.474(7)\text{\AA}$, $c=14.038(4)\text{\AA}$, $\beta=92.206(4)^\circ$. Dalam kompleks merkuri-bes Schiff, atom Hg mempunyai geometri segi empat pyramid di mana ligan terikat secara tridentat melalui atom *NNS*. Atom Sulfur kedua-dua ligan membentuk jejambat menghubungkan dua atom Hg menjadikan bentuk keseluruhan molekul seperti kotak. Sebaliknya, dalam kompleks merkuri-tiourea atom merkuri berkoordinat dengan ligan melalui atom S kumpulan tion secara monodentat dan bersifat dimerik, menjadikan geometri Hg tetrahedron terherot.

Abstract

Both $[\mu-1(2\text{-pyridyl-}\kappa\text{N})\text{ethanone 4-phenylthioureasemicarbazonato-}\kappa^2\text{N}^1, \text{S}]\text{bis}[\text{iodomercury(II)}]$, and $\text{Bis}(N\text{-4-methoxybenzoyl})\text{-}N'\text{-}o\text{-tolylthiourea-}\kappa\text{S})\text{diiodomercury(II)}$, complexes have the molecular formula of $\text{Hg}_2(\text{L})_2\text{I}_2$ and $\text{Hg}(\text{L})_2\text{I}_2$ where L is the ligand, respectively. They also crystallized in monoclinic system, but having space group is $\text{C}2/c$, $a=18.466(3)\text{\AA}$, $b=16.745(2)\text{\AA}$, $c=13.9140(19)\text{\AA}$, $\beta=129.174(2)^\circ$ and $\text{P}2_1/c$, $a=10.848(3)\text{\AA}$, $b=24.474(7)\text{\AA}$, $c=14.038(4)\text{\AA}$, $\beta=92.206(4)^\circ$, respectively. In the first complex, the Schiff base ligands are coordinated to the mercury atom via their (*NNS*) donor atoms in a tridentate manner. The sulfur atoms act as a bridge connecting the Hg atoms, forming a rectangular base that almost perpendicular to the ligand planes, resulting in an open box-like structure. The geometry of the mercury atom is close to a square pyramid. However, the mercury atom in the mercury-thiourea complex is coordinated to the ligands via the thiono sulfur atoms in a monodentate manner and form a distorted tetrahedral geometry.

Pengenalan

Masalah pencemaran oleh logam berat terutama dalam sistem akueus seperti air buangan yang disalurkan ke sungai masih merupakan ancaman hingga ke hari ini. Kilang-kilang yang bertanggung jawab sudah pasti sepatutnya menerima baik sebarang kaedah atau teknik yang boleh memisahkan logam berat dan toksik di loji masing-masing daripada menyalurkan ke dalam sungai. Untuk itu penyelidikan mencari bahan dan teknik yang murah, mudah dan cekap untuk memisahkan logam-logam toksik terus berkembang. Satu daripada kaedah pemisahan logam tersebut adalah melalui pengkompleksan dan seterusnya terpisah daripada larutan. Kajian awal kami mendapati terbitan tiourea mampu membentuk kompleks dengan beberapa logam kini mendapat tumpuan. Baru-baru ini benzoiltiourea yang diubahsuai di atas silica mesoporos MCM-48 didapati menjerap raksa daripada larutan akueus [1]. *N*-benzoiltiourea yang diubahsuai bersama polimer PAMAM dapat memisah secara terpilih dan mengumpul semula ion logam berat daripada buangan akueus [2]. Beberapa sebatian terbitan tiourea telah menunjukkan kemampuan yang tinggi untuk membentuk kompleks dengan logam berat terutamanya raksa dan kadmium [3]. Kajian struktur tentang kompleks merkuri-tiourea telah banyak dilaporkan, tetapi kebanyakannya adalah kompleks merkuri-siklotiourea seperti $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2)\text{Br}_2$, $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2)(\text{SCN})_2$ dan $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2)(\text{CN})_2$ [4]. Hanya terdapat beberapa laporan tentang kompleks merkuri-tiourea (gelang terbuka) seperti $\text{Bis}(o\text{-klorofenilbenzoiltiourea-}\kappa\text{S})\text{-diiodomerkuri(II)}$ [5] dan bis $\{\mu\text{-kloro-kloro}[(N\text{-dietilaminotiokarbonil})\text{benzimidio-}O\text{-metil ester-}S]\text{merkuri(II)}$ [6]. Kertas ini membincangkan struktur kompleks merkuri-bes Schiff dan merkuri-tiourea.

Eksperimen

Tindak balas pengkompleksan dilakukan dengan merefluks ligan *N*-fenil-2-(1-piridin-2-iletil)hidrazinakarbotioamida dan *N*-4-metoksibenzoil)-*N'*-*o*-toliltiourea masing-masing dengan merkuri iodida (HgI_2) dalam pelarut etanol selama 3 jam. Hasil refluks dituras dan dibiarkan menyejatkan pada suhu bilik dan menghasilkan hablur yang kekuningan. hablur yang diperolehi dianalisis untuk menentukan struktur hablur dengan menggunakan alat pembelauan sinar-X hablur tunggal.

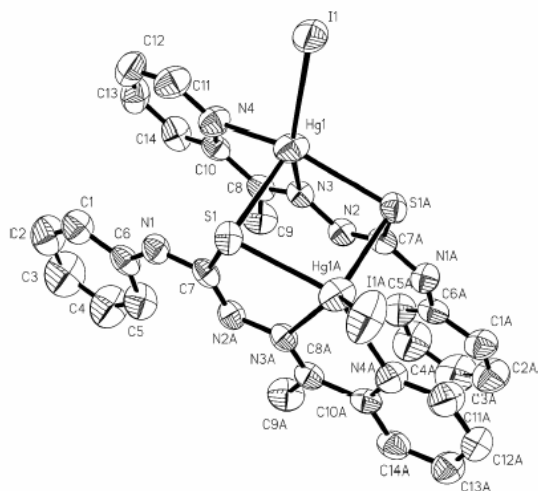
Keputusan dan Perbincangan

Kompleks Bis[μ -1(2-piridil- κ N)etanone 4-feniltioureasemikarbonato- κ^2 N¹,S]bis[iodomerkuri(II)], $\text{Hg}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S})_2\text{I}_2$, (I) dan Bis(*N*-4-metoksibenzoil)-*N'*-*o*-toliltiourea- κ S)diiodomerkuri(II), $\text{Hg}[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]_2\text{I}_2$, (II), masing-masing mempunyai sistem hablur monoklinik dengan kumpulan ruang C2/c, sel unit $a=18.466(3)\text{\AA}$, $b=16.745(2)\text{\AA}$, $c=13.9140(19)\text{\AA}$ dan $\beta=129.174(2)^\circ$ dan P21/c, $a=10.848(3)\text{\AA}$, $b=24.474(7)\text{\AA}$, $c=14.038(4)\text{\AA}$ dan $\beta=92.206(4)^\circ$. Data hablur dan parameter penghalusan kedua-dua kompleks ditunjukkan dalam Jadual 1.

Jadual 1: Data hablur dan penghalusan data hablur kompleks (I) dan (II)

Perkara	Kompleks I	Kompleks II
Formula empirik	$\text{Hg}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S})_2\text{I}_2$	$\text{Hg}[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]_2\text{I}_2$
Berat molekul	1193.67	1055.13
Sistem hablur, kumpulan ruang	Monoklinik, C2/c	Monoklinik, P21/c
Dimensi sel unit	$a = 18.466(3)\text{\AA}$ $b = 16.745(2)\text{\AA}$ $c = 13.9140(19)\text{\AA}$ $\beta = 129.174(2)^\circ$	$a=10.848(3)\text{\AA}$, $b=24.474(7)\text{\AA}$, $c=14.038(4)\text{\AA}$ $\beta=92.206(4)^\circ$
Isipadu	$3335.3(8)\text{\AA}^3$	$3724.2(18)$
Z, ketumpatan	4, 2.377 Mg/m^3	4, 1.882 Mg/m^3
Saiz hablur	$0.38 \times 0.18 \times 0.13\text{ mm}$	$0.47 \times 0.39 \times 0.07\text{ mm}$
Kawasan theta untuk pungutan data	1.8 hingga 27.6°	1.66 hingga 27.50
Set data	$-24 \leq h \leq 24$, $-21 \leq k \leq 21$, $-18 \leq l \leq 18$	$-14 \leq h \leq 14$, $-31 \leq k \leq 21$, $-18 \leq l \leq 18$
Pungutan pantulan/ unik	$3875 / 3277$ [R(int) = 0.033]	$40517/8483$ [R(int) = 0.053]
Kesempurnaan kpd. theta= $27.6/27.5^\circ$	99.5%	99.1%
Pembetulan serapan	Multi-scan	Multi-scan
Mak. dan min. transmisi	0.9288 dan 0.8624	0.6811 dan 0.1667
Kaedah pemprosesan	Kuasa dua terkecil matriks-lengkap	Kuasa dua terkecil matriks-lengkap
Data / kekangan / parameter	$3175 / 0 / 193$	$8483/0/406$
Nilai ketepatan struktur (GooF)	1.081	1.084
Indeks akhir R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0423$, $wR2 = 0.1124$	$R1 = 0.0413$, $wR2 = 0.0911$
Indeks R (semua data)	$R1 = 0.0506$, $wR2 = 0.1189$	$R1 = 0.0560$, $wR2 = 0.0975$
Perbezaan puncak dan lubang	0.219 dan $-0.237\text{ e. \AA}^{-3}$	1.343 dan $-0.842\text{ e. \AA}^{-3}$

Bagi kompleks (I), ligan *N*-fenil-2-(1-piridin-2-iletil)hidrazinakarbotioamida merupakan ligan tridentat iaitu berkoordinat dengan atom Hg1 melalui atom N3, N4 dan S1ⁱ (Rajah 1). Ini adalah satu contoh logam merkuri berkoordinat lebih daripada 2 yang jarang berlaku. Molekul kompleks adalah dimerik dengan dua atom Hg dihubungkan dengan dua ikatan jejambat daripada dua atom S dan molekul berbentuk seperti kotak yang terbuka. Panjang ikatan Hg-S [$2.6840(16)\text{\AA}$] dalam kompleks I adalah pendek sedikit berbanding dalam kompleks bis(*o*-klorofenilbenzoiltiourea- κ S)-diiodomerkuri(II) [7]. Panjang ikatan C7-S1, $1.768(4)\text{\AA}$ adalah lebih panjang dibandingkan dengan kompleks bis(*o*-klorofenilbenzoiltiourea- κ S)-diiodomerkuri(II) [$1.690(6)\text{\AA}$]. Panjang ikatan dan sudut yang lain adalah dalam jarak yang normal [8,9] dan juga bersamaan dengan kompleks bes-Schiff yang lain seperti $[\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2)_2]$. Sudut dihedral bagi kedua-dua ligan ialah $9.07(11)^\circ$.



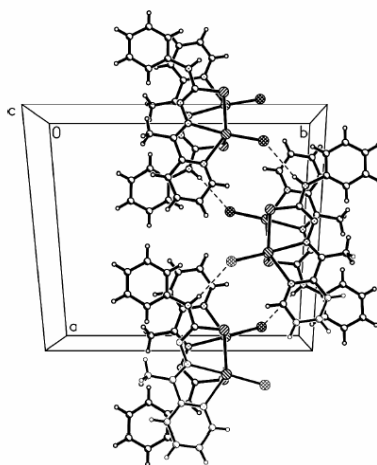
Rajah 1: Gambarajah ORTEP molekul kompleks (I) pada kebarangkalian 30% tanpa atom H untuk gambaran lebih jelas.

Geometri bagi kedua-dua atom Hg adalah antara trigonal bipiramid dan piramid planar tetapi mendekati kepada piramid planar. Atom N3, N4, S1ⁱ dan I1 adalah sesatah dengan pesongan maksimum sebanyak 1.491(1) Å. Sudut pusat atom Hg adalah antara 67.63(12) dan 107.74(2)°.

Jadual 2: Panjang ikatan dan sudut ikatan dalam kompleks (I)

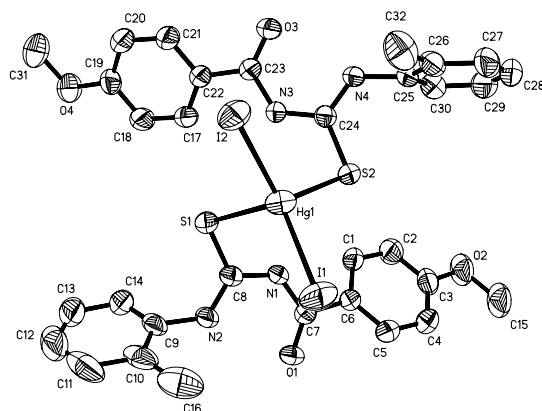
Ikatan	Panjang Ikatan, Å	Ikatan	Sudut Ikatan, °
Hg1-N4	2.387(4)	N4-Hg1-N3	67.63(2)
Hg1-N3	2.398(3)	N4-Hg1-S1 ⁱ	140.71(9)
Hg1-S1 ⁱ	2.6173(11)	N3-Hg1-S1 ⁱ	73.32(9)
Hg1-S1	2.6490(12)	N4-Hg1-S1	95.73(9)
Hg1-I1	2.6635(4)	N3-Hg1-S1	97.71(8)
N2-C7 ⁱ	1.290(5)	S1 ⁱ -Hg1-S1	93.48(3)

Molekul kompleks distabilkan oleh ikatan hidrogen inter-molekul, N1-H1A...I1ⁱⁱ, [simetri kod; (ii) 3/2-x, 1/2-y, 1-z] membentuk rantaian zig-zag yang selari pada paksi-a (Rajah 2).



Rajah 2: Gambarajah padatan molekul dalam sistem hablur, dilihat ke dalam paksi c. Garisan putus-putus menunjukkan ikatan hidrogen inter-molekul N-H...I.

Kompleks (II) adalah dimerik (Rajah 3) dengan dua molekul ligan berkoordinat dengan atom pusat, Hg1 melalui atom sulfur, S. Atom pusat Hg1 mempunyai geometri tetrahedral terherot dengan sudut antara $96.18(4)^\circ$ dan $133.75(2)^\circ$. Panjang ikatan dan sudut ikatan adalah normal [8,9] dan berpadanan dengan kompleks bis(*o*-klorofenilbenzoiltiourea- κS)-diiodomerkuri(II) (Jadual 4).

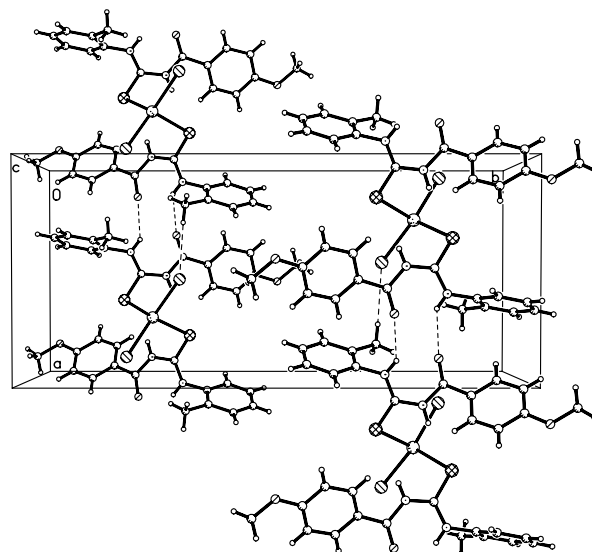


Rajah 3: Gambarajah ORTEP molekul kompleks dengan kebarangkalian 50% tanpa atom H untuk gambaran lebih jelas.

Jadual 3: Panjang ikatan dan sudut ikatan dalam kompleks

Ikatan	Panjang Ikatan, Å	Ikatan	Sudut Ikatan, °
Hg1-I1	2.6558(6)	I1-Hg1-I2	133.75(2)
Hg1-I2	2.6700(6)	I1-Hg1-S2	104.47(3)
Hg1-S1	2.6762(13)	I2-Hg1-S2	110.47(3)
Hg1-S2	2.7192(14)	I1-Hg1-S1	108.21(3)
S1-C8	1.698(5)	I2-Hg1-S1	97.31(3)
S2-C24	1.709(4)	S2-Hg1-S1	96.18(4)

Panjang ikatan Hg1-I1 dan Hg1-I2 [2.6558(6)Å dan 2.6700(6)Å], didapati lebih pendek jika dibandingkan dalam kompleks $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2)_2$ [2.7123(5)Å] [4] tetapi bersesuaian dengan panjang ikatan seperti dalam kompleks bis(*o*-klorofenilbenzoiltiourea- κS)-diiodomerkuri(II) [2.6582(6)Å] [5]. Ikatan Hg1-S1 [2.7192(14)Å] adalah lebih panjang berbanding dalam kompleks bis(*o*-klorofenilbenzoiltiourea- κS)-diiodomerkuri(II) [2.6840(16)Å].



Rajah 4: Gambarajah padatan molekul kompleks yang dilihat pada permukaan *ab*. Garisan putus-putus menunjukkan ikatan hidrogen inter-molekul N-H...O dan C-H...I.

Terdapat enam ikatan hydrogen intra-molekul, N-H...S, N-H...O dan C-H...N [Jadual 3] yang memberikan 4 gelang pseudo-enam ahli (Rajah 3). Dalam sistem hablur, molekul terikat melalui ikatan hydrogen inter-molekul N-H...O dan C-H...I (Jadual 4) membentuk dimer yang dilihat melalui permukaan *ab* (Rajah 4).

Jadual 4: Senarai ikatan hidrogen intra- dan intermolekul dalam kompleks ($\text{\AA},^\circ$).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1A...S2	0.86	2.76	3.5135	147
N2-H2A...O1	0.86	1.98	2.6558	134
N3-H3A...S1	0.86	2.76	3.5762	159
N4-H4A...O3	0.86	1.98	2.6419	133
C16-H16A...N2	0.96	2.38	2.8546	110
C32-H32A...N4	0.96	2.38	2.8660	111
N2-H2A...O3 ⁱ	0.86	2.36	3.0661	139
N4-H4A...O1 ⁱⁱ	0.86	2.32	3.0124	137
C16-H16B...I2 ⁱ	0.96	2.97	3.9245	173

Simetri kod; (i) $1+x,y,z$; (ii) $-1+x,y,z$

Penghargaan

Penghargaan diberikan kepada Kerajaan Malaysia, Universiti Kebangsaan Malaysia dan Kolej Universiti Sains dan Teknologi Malaysia diatas kemudahan yang telah diberikan

Rujukan

1. Olkhovyk, O., Antochshuk, V., & Jaroniec, M. 2004. Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury(II) adsorption from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*. **Vol. 236**, 1-3:69-72.
2. Rether, A. & Schuster, M. 2003. Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble *N*-benzoylthiourea modified PAMAM polymers. *Reactive and Functional Polymers*, **Vol. 57**, 1:13-21.
3. Yusof, M. S. M. & Yamin, B. M. 2004. *N*-Benzoyl-*N'*-(2-chlorophenyl)thiourea. *Acta Cryst.* **E60**: 1403-1404.
4. Popovic, Z., Pavlovic, G., Matkovic, D., Soldin, Z., Rajic, M., Vikić, D., & Kovacek, D. 2000. Mercury(II) complexes of heterocyclic thiones.: Part 1. Preparation of 1:2 complexes of mercury(II) halides and pseudohalides with 3,4,5,6-tetrahydropyrimidine-2-thione. X-ray, thermal analysis and NMR studies. *Inorganica Chimica Acta*, **Vol. 306**: Issue 2:142-152.

5. Yusof, M. S. M., Yamin, B. M. & Kassim, M. B. 2004. Bis(*o*-chlorophenylbenzoyl thiourea- π -S)diodomercury(II). *Acta Cryst.* **E60**: m98-m99.
6. Leßmann, F., Beyer, L., & Sieler, J. 2000. Synthesis and X-ray structure of the first chloro-bridged thiourea mercury(II) complex $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{NC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HgCl}_2]_2$. *Inorganic Chemistry Communications.* **Vol 3: Issue 2**:62-64.
7. Yusof, M. S. M., Yamin, B. M. & Shamsuddin M. 2003. *N*-(*N*-Benzoylhydrazino carbothioyl)benzamide. *Acta Cryst.* **E59**: o810-o811.
8. Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., Orpen, A.G. & Taylor, R. 1987. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**:S1-19.
9. Orpen, A.G., Brammer, L., Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., & Taylor, R. 1989. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S1-83.