
**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 541.49:548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
КАТЕНА-БИС(2-ТИБАРБИТУРАТО-О,S)ДИАКВАКАДМИЯ**

© 2013 г. Н. Н. Головнев*, М. С. Молокеев**

*Сибирский федеральный университет, Красноярск

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

Поступила в редакцию 15.03.2013 г.

Определена кристаллическая структура *катена-бис*(2-тиобарбитурато-О,S)диаквакадмия – $(C_8H_{10}CdN_4O_6S_2)_n$ (I), $[Cd(H_2O)_2(HTVA)_2]_n$ ($C_4H_4N_2O_2S$ – 2-тиобарбитуровая кислота, H_2TVA). Кристаллы I триклинные: $a = 6.9433(3)$, $b = 7.2257(3)$, $c = 7.4047(3)$ Å, $\alpha = 88.559(2)^\circ$, $\beta = 75.346(2)^\circ$, $\gamma = 111.687(1)^\circ$, $V = 331.05(3)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$. Ион Cd^{2+} координирован двумя атомами O молекул воды, двумя атомами O и двумя атомами S четырех ионов $HTVA^-$ по вершинам октаэдра. Октаэдры связаны мостиковыми ионами μ_2-HTVA^-O,S в бесконечные цепочки. Межмолекулярные водородные связи формируют бесконечные цепочки. Структура также стабилизирована $\pi-\pi$ -взаимодействием ионов $HTVA^-$.

DOI: 10.7868/S0044457X13100097

Тиобарбитуровая кислота (4,6-дигидрокси-2-меркаптопиримидин, $C_4H_4N_2O_2S$, H_2TVA) – вещество, многие производные которого находят применение в медицине [1]. Ее комплексы могут обладать специфической биологической активностью, например, комплекс H_2TVAH_2 с оловом(IV) обладает противораковой активностью [2]. Возможность координации этого лиганда к ионам металлов полидентатным способом (N, O, S) позволяет синтезировать различные координационные полимеры с полезными свойствами [3].

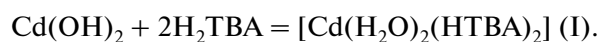
В настоящей работе синтезирован комплекс *катена-бис*(2-тиобарбитурато-О,S)диаквакадмия $[Cd(H_2O)_2(HTVA)_2]_n$ (I) ($C_4H_4N_2O_2S$ – 2-тиобарбитуровая кислота) и методом РФА порошка установлена его структура.

Комплексы со связью Cd–S можно рассматривать как потенциальные прекурсоры для получения пленок и наноматериалов CdS [4]. Полупроводниковые свойства CdS делают его подходящим материалом для солнечных элементов и оптоэлектронного оборудования (фотоэлементы, фоторезисторы) [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали $Cd(OH)_2$ (х. ч.) и H_2TVA (х. ч.).

Синтез I. К смеси 0.102 г (0.694 ммоль) $Cd(OH)_2$ и 0.200 г (1.39 ммоль) H_2TVA добавляли 10 мл воды и выдерживали смесь при 50–60°C на водяной бане в течение 8 ч до завершения реакции:



Образовавшийся бесцветный кристаллический осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход продукта 95–98%.

| | C | H | N | S |
|----------------------------|--------|-------|--------|--------|
| Найдено, %: | 22.37; | 2.13; | 12.74; | 14.47. |
| Для $C_8H_{10}CdN_4O_6S_2$ | | | | |
| вычислено, %: | 22.10; | 2.32; | 12.89; | 14.75. |

Снижение частот $\nu(CO)$ в ИК-спектре I до 1594 и 1621 cm^{-1} по сравнению со свободным лигандом (1648 и 1720 cm^{-1} соответственно) указывает на координацию $HTVA^-$ через атом кислорода. Отсутствие полос $\nu(CS)$ в области 1162 и 790 cm^{-1} , характерных для свободной H_2TVA [6, 7], согласуется с дополнительным связыванием лиганда через атом S. Отнесение других полос в ИК-спектре I затруднено из-за возможного существования 10 таутомерных и полиморфных форм H_2TVA [8].

Следует отметить, что ранее был синтезирован и охарактеризован различными физико-химическими методами комплекс аналогичного состава $[Cd(H_2O)_2(HTVA)_2]$ (II) [7]. По данным ИК-спектроскопии, в II лиганд $HTVA$ координирован к металлу через атомы O и S предположено вершинами тетраэдра. Отсутствие в [7] рентгенограммы II не позволяет утверждать, что нами получена такая же фаза (кроме того, II выделен из этанольного, а не из водного раствора, как в нашем эксперименте).

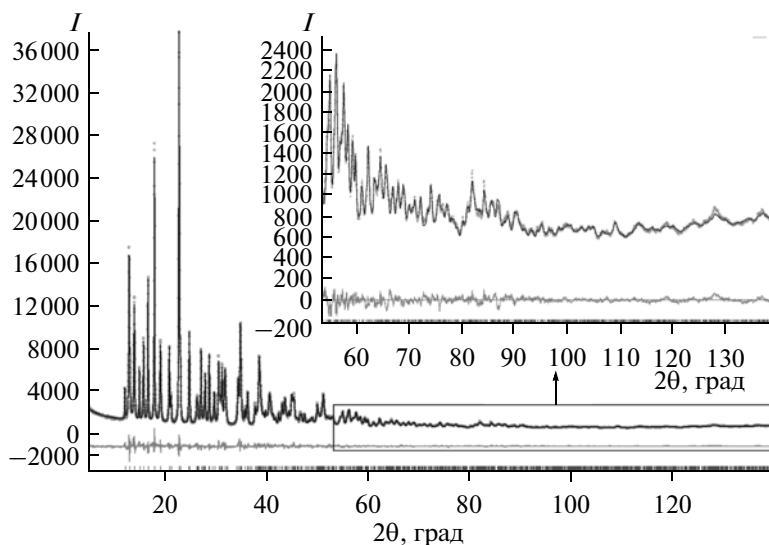


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристалла I.

РФА. Порошковая рентгенограмма I отснята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор VANTEC, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). В эксперименте использована методика переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS) с целью сделать более информативными рефлексы в высокоугловой области рентгенограммы [9]. Рентгенограмма исследуемого порошка (рис. 1) отснята по методике VCT/VSS и разбита на 4 части: 5° – 42.3° (экспозиция в точке 4 с, шаг 0.016°); 42.3° – 60.7° (12 с, 0.024°); 60.7° – 97.7° (20 с, 0.032°); 97.7° – 140° (40 с, 0.040°). Общее время эксперимента составляло ~ 24 ч. Разбиение эксперимента на части проведено в программе XRD Wizard [10]. Положение пиков определено в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемого Bruker. Параметры ячейки и пр. гр. определены с использованием программы TOPAS 4.2 [11].

Структура решена методом моделирования в прямом пространстве с последующим фазовым отжигом в программе TOPAS 4.2. Объем ячейки соответствовал 10–12 неводородным атомам в независимой части, поэтому были сгенерированы один ион $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^-$ (НТВА $^-$), один ион Cd^{2+} и один атом О молекулы воды в независимой части ячейки. Атомы О и Cd имели динамическую заселенность позиции [11, 12], что позволяло считать несколько атомов, попавших в одну малую область, за один. Фазовый отжиг дал модель структуры, в независимой части ячейки которой находились один ион Cd^{2+} в частной позиции 1a, один ион НТВА $^-$ с атомами в общей позиции 2i и одна молекула воды в общей позиции 2i. С использованием этой модели было проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. Никаких ограничений на

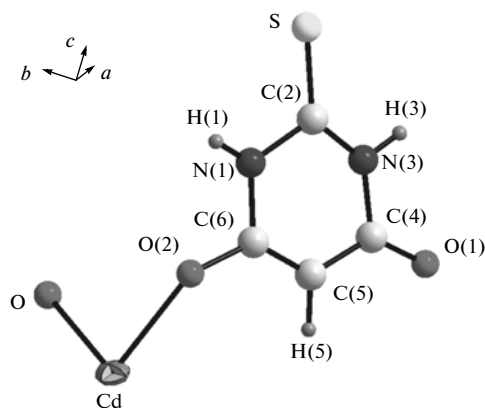


Рис. 2. Независимая часть ячейки I.

длины связей или нахождение атомов в одной плоскости не вводили, исключение составили координаты атомов водорода иона НТВА $^-$, которые были идеализированы. Тепловой параметр иона Cd^{2+} уточняли в анизотропном приближении, все другие неводородные — в изотропном. После уточнения все тепловые параметры имели нормальные значения. Уточнение шло стабильно и

Таблица 1. Геометрические параметры водородных связей D–H \cdots A в структуре I

| BC | D–H, Å | H \cdots A, Å | D \cdots A, Å | D–H \cdots A, град |
|--------------------------------|--------|-----------------|-----------------|----------------------|
| N1–H1 \cdots O2 ¹ | 0.84 | 1.82 | 2.65(1) | 173 |
| N3–H3 \cdots O1 ² | 0.88 | 1.92 | 2.79(1) | 178 |

Операции симметрии: (1) $-x, y, z - 1$; (2) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

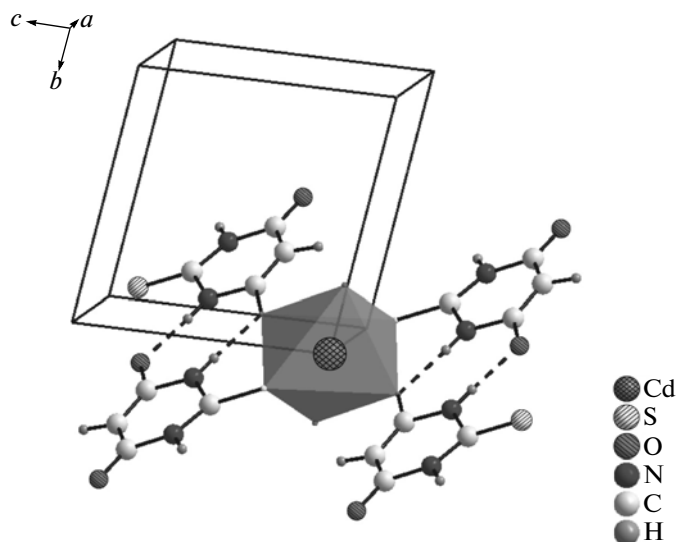


Рис. 3. Координационное окружение иона Cd^{2+} . Пунктиром обозначены межмолекулярные водородные связи.

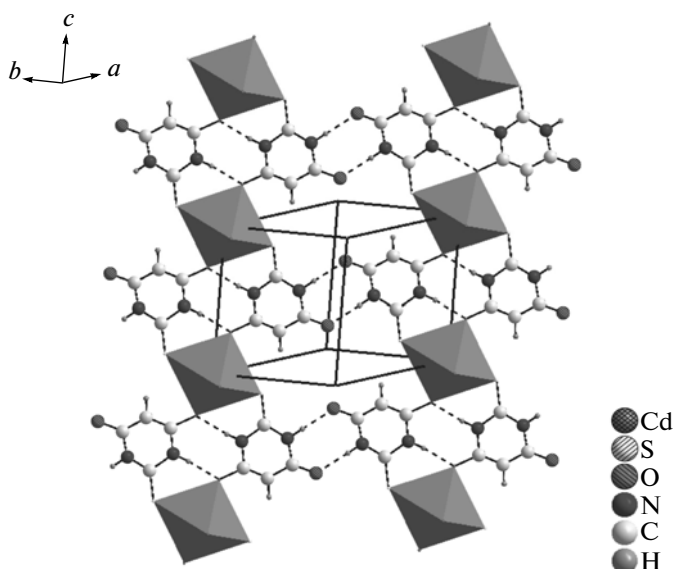


Рис. 4. Формирование цепочек из октаэдров CdO_4S_2 вдоль оси c .

дало низкие R -факторы недостоверности. Не определенными остались только координаты атомов водорода молекулы воды. Основные кристаллографические характеристики I и параметры эксперимента: $M_r = 434.73$, $a = 6.9433(3)$, $b = 7.2257(3)$, $c = 7.4047(3)$ Å, $\alpha = 88.559(2)^\circ$, $\beta = 75.346(2)^\circ$, $\gamma = 111.687(1)^\circ$, $V = 331.05(3)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 2.1604$ г/см³, $\mu = 16.517$ мм⁻¹, $2\theta = 5^\circ - 140^\circ$, число рефлексов 1265, число уточняемых параметров 99, $R_B = 1.387\%$, $R_{wp} = 3.888\%$, $R_{\text{exp}} = 1.508\%$, $R_p = 3.591\%$, $GOOF(\chi) = 2.578$.

Структура I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 919796; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Независимая часть ячейки комплекса I содержит половину катиона Cd^{2+} , один анион HTVA^- и одну молекулу воды (рис. 2). Анализ структуры при помощи программы PLATON [13] не выявил дополнительных пустот, в которых могли бы располагаться молекулы воды. Длины связей Cd–S и Cd–O в I близки к приведенным в КБСД [14].

Ион Cd^{2+} координирован четырьмя атомами O (Cd–O 2.295 и 2.315 Å) и двумя атомами S (Cd–S 2.702 Å) по вершинам октаэдра (рис. 3). Октаэдры связаны мостиковыми лигандами HTVA^- посредством атомов S и O(2), образуя бесконечные цепочки вдоль оси c (рис. 4). В [15] определена структура ацетоновых сольватов бис(тиобарбитуратных) комплексов Zn(II) и Mn(II). В этих октаэдрических комплексах, как и в I, две координированные молекулы воды находятся в *транс*-положении, но, в отличие от I, в них отсутствуют связи металл–сера. Ион Cd^{2+} более “мягкий” и обладает большим сродством к атому S, что объясняет данный тип координации к нему иона HTVA^- .

Анализ структуры I показал наличие двух межмолекулярных водородных связей (ВС) (табл. 1), формирующих бесконечные цепочки из HTVA^- вдоль оси $a-b$ (рис. 4). Анализ водородных связей не полный, так как не удалось локализовать атомы водорода молекул воды. Возможно, при их участии в ВС образуются слои или каркас. Обнаруженные ВС замыкают 8- или 6-членные циклы (рис. 3 и 4), которым соответствуют структурные мотивы $R_2^2(8)$ или $R_1^1(6)$ [16].

Таблица 2. Геометрические параметры π – π -взаимодействия ионов HTVA^- в кристалле I

| $\text{Cg}_i - \text{Cg}_j$ | $d(\text{Cg} - \text{Cg}), \text{Å}$ | α , град | β , град | γ , град | $\text{Cg}_i - p$, Å | Shift, Å |
|------------------------------|--------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------------|----------|
| $\text{Cg}_1 - \text{Cg}'_1$ | 3.514(6) | 0 | 19.9 | 19.9 | 3.304(4) | 1.196 |

Cg_1 – плоскость цикла N1, C2, N3, C4, C5, C6. Cg'_1 получена из Cg_1 преобразованием $[-x, 1 - y, 1 - z]$.

Анализ укороченных межмолекулярных контактов по программе PLATON [13] показал наличие π - π -взаимодействия между анионами НТВА⁻ (табл. 2). Упаковка ионов НТВА⁻ осуществляется по типу “голова—хвост” [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Осипенко Д.В., Марочков А.В.* // Новости хирургии. 2011. Т. 19. № 4. С. 89.
2. *Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2008. Article ID 654137, 5 p. doi:10.1155/2008/654137.
3. *Hunks W. J., Jennings M.C., Puddephatt R.J.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 17. P. 4590.
4. *Frenzel J., Joswig J.-O., Seifert G.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 29. P. 10761.
5. *Herman A.M., Madan A., Wanlass M.W. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2004. V. 82. P. 241.
6. *Me'ndez E., Cerda M.F., Gancheff J.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 3369.
7. *Zaki Z.M., Mohamed G.G.* // Spectrochim. Acta. A. 2000. V. 56. P. 1245.
8. *Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 4347.
9. *Madsen I.C., Hill R.J.* // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 385.
10. Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. 2002–2007. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
11. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
12. *Favre-Nicolin V., Černý R.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 734.
13. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (The Netherlands): Utrecht University, 2008.
14. Cambridge Structural Database. Version 5.33. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2011.
15. *Zhao Rui Pan, You Cai Zhang, Ying Lin Song et al.* // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. P. 3189.
16. *Студ. Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 895 с.