

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2-ТИБАРБИТУРАТА КАЛИЯ

Н.Н. Головнев¹, М.С. Молокеев², М.Ю. Белаш³¹Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск³Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Статья поступила 10 мая 2012 г.

Определена кристаллическая и молекулярная структура тиобарбитурата калия $C_4H_3KN_2O_2S$ ($C_4H_4N_2O_2S$ — 2-тиобарбитуровая кислота, H_2TBA). Кристаллографические данные КНТВА: $a = 11,2317(17)$, $b = 3,8687(6)$, $c = 14,557(2)$ Å, $\beta = 97,448(4)^\circ$, $V = 627,18(17)$ Å³, пр. гр. $P2/c$, $Z = 4$. Каждый из ионов калия связан с четырьмя атомами кислорода и двумя атомами S, образуя искаженный октаэдр. Водородные связи $N-H \cdots O$ и $C-H \cdots S$ образуют разветвленную трехмерную сеть. Структура также стабилизирована $\pi-\pi$ -взаимодействием гетероциклических ионов $HTBA^-$.

Ключевые слова: кристаллическая структура, тиобарбитурат калия, водородные связи, $\pi-\pi$ -взаимодействие.

2-Тиобарбитуровая кислота (4,6-дигидрокси-2-меркаптопиримидин, $C_4H_4N_2O_2S$, H_2TBA) и несколько ее производных давно используются благодаря их фармацевтическим свойствам [1]. Комплекс H_2TBA с оловом(IV) обладает противораковой активностью [2]. H_2TBA применяется как аналитический реагент для определения малонового диальдегида, являющегося продуктом перекисного окисления липидов [3], палладия, рутения и висмута [4—6].

2-Тиобарбитуровая кислота является двухосновной кислотой. По литературным данным значения pK_{a1} H_2TBA изменяются в пределах 2,10—2,25, а pK_{a2} — от 10,55 до 10,72 [7]. Какие формы включены в равновесие в обоих случаях в настоящее время достоверно не установлено. Согласно одной интерпретации меньшее значение pK_{a1} относится к диссоциации N-протонированной катионной формы H_3TBA^+ до H_2TBA , а pK_{a2} — незаряженной формы H_2TBA до анионной $HTBA^-$ [7, 8]. Другая интерпретация связывает pK_{a1} с отрывом протона от группы OH нейтральной молекулы H_2TBA в енольной форме, а pK_{a2} относится к равновесию между однозарядной $HTBA^-$ и двухзарядной TBA^{2-} анионными формами [9, 10]. Для выяснения природы существующих в растворах тиобарбитуровой кислоты кислотно-основных равновесий представляется важным накопление данных по структуре продуктов ее взаимодействия с неорганическими основаниями, например, гидроксидами щелочных металлов, и кислотами. В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) почти нет сведений о солях тиобарбитуровой кислоты с ионами щелочных металлов или ее соединениях с кислотами, за исключением двух соединений калия [11].

В настоящей работе получен продукт взаимодействия КОН с тиобарбитуровой кислотой и определена его структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы тиобарбитуровая кислота $C_4H_4N_2O_2S$ (ХЧ), КОН (ХЧ) и KBr (ХЧ).

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические характеристики КНТВА и параметры эксперимента

Кристаллографические данные	
Химическая формула	$C_4H_3KN_2O_2$
M_r	182,24
Пространственная группа, Z	$P2/c$, 4
$a, b, c, \text{Å}$; β , град.	11,2317(17), 3,8687(6), 14,557(2); 97,448(4)
$V, \text{Å}^3$	627,18(17)
$d, \text{г/см}^3$	1,930
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,11
Параметры сбора данных	
Число измер. / независ. рефлексов, N_1	8110 / 1919
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, N_2	1255
Учет поглощения	Мультисканирование
R_{int}	0,070
$2\theta_{\text{max}}$, град.	61
h, k, l	$-15 \rightarrow 16, -5 \rightarrow 5, -20 \rightarrow 20$
Результаты уточнения	
R [по N_1 рефлексам]	0,0813
R [по N_2 рефлексам]	0,0402
$wR(F^2)$ [по N_1 рефлексам]	0,0939
S	1,002
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0387P)^2]$, где $P = \max(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta\sigma)_{\text{max}}$	<0,007
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{Å}^3$	0,33 / -0,38
Коэффициент экстинкции (SHELX97)	<0,0004 не вводился

Синтез $C_4H_3KN_2O_2$ (I). 0,2 г тиобарбитуровой кислоты (H_2TBA) растворяли в 2—3 мл 1—2 М КОН. Образовавшийся белый чешуйчатый поликристаллический осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и оставляли сушить на воздухе до постоянной массы. Выход продукта 89 %. Белые монокристаллы соединения выделялись при испарении фильтрата. Рентгенограмма поликристаллического вещества совпала с вычисленной из кристаллографических данных для монокристалла, что указывает на одну фазу.

РСА. Интенсивности рентгеновских отражений от кристалла размерами 0,21×0,20×0,05 мм измерены при 298 К с помощью монокристалльного дифрактометра SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS), MoK_α -излучение, $\lambda = 0,7106 \text{ Å}$. Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по 1919 отражениям. Ячейка соответствовала моноклинной сингонии. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента даны в табл. 1.

Учет поглощения рентгеновского излучения кристаллом введен из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После этого интенсивности эквивалентных рефлексов были усреднены и в дальнейшем использовались только независимые рефлекссы.

Поиск модели проводили с помощью программы SHELXS [12] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов с помощью программы SHELXL97 [13]. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточняли анизотропно. На разностном синтезе были выявлены максимумы соответствующие всем атомам водорода. Впоследствии координаты всех атомов водо-

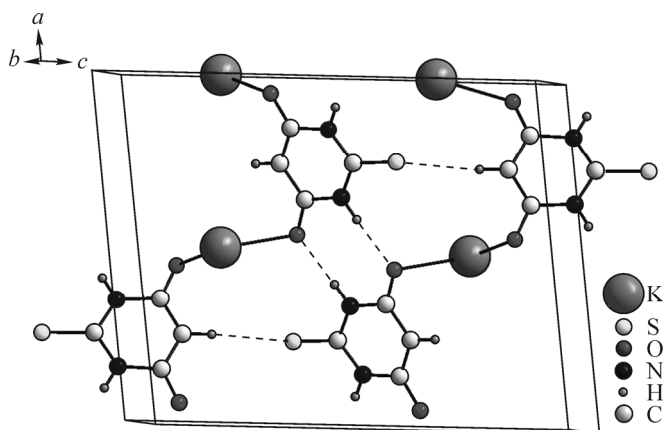


Рис. 1. Структура I.

Штриховыми линиями обозначены межмолекулярные водородные связи

рода были идеализированы, и для них всех уточнялся изотропный тепловой параметр. В результате уточнение остановилось при $R = 4,02\%$ для 1255 сильных отражений с $F^2 > 2\sigma(F^2)$. Коэффициент экстинкции не уточнялся из-за его малого значения. Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [14].

Структура депонирована в Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) и имеет номер 878424. Данные могут быть получены через сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура I представлена на рис. 1. Независимая часть ячейки содержит один ион HTVA^- и два независимых иона калия (K1 и K2), находящихся в частных позициях (рис. 2). В результате в ячейке находится четыре K^+ и четыре HTVA^- . Каждый из ионов калия связан с четырьмя атомами кислорода и двумя атомами S, образуя искаженный октаэдр (рис. 3), причем атомы S находятся в *транс*-положении друг к другу.

Расстояния K—O в соединении изменяются от 2,7307(19) до 3,097(2) Å, они хорошо согласуются с расстояниями, приведенными в КБСД для этой связи (2,7—3,2 Å). Длины двух связей K—S лежат в пределах от 3,2352(9) до 3,2415(8) Å, это соответствует обычной длине таких связей (3,2—3,3 Å), приведенных в КБСД. Другие расстояния K1—S, равные 3,6750(9), указывают на отсутствие взаимодействия. В I наблюдается небольшое увеличение расстояния S—C4 до 1,680(2) Å по сравнению со свободной H_2TVA (1,629 Å [11]), что объясняется взаимодействием атома серы с ионом калия. По-видимому, оно носит преимущественно ион-дипольный характер.

Коммерчески доступная H_2TVA является тион-енольным таутомером [15].

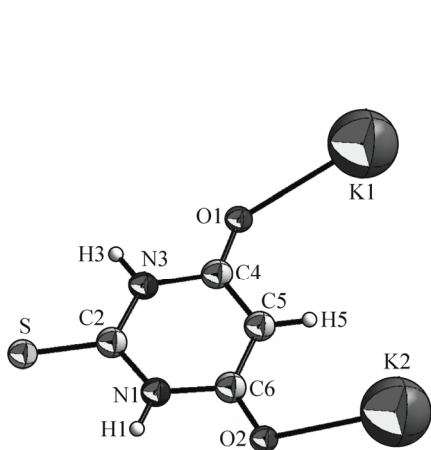


Рис. 2. Независимая часть ячейки HTVA

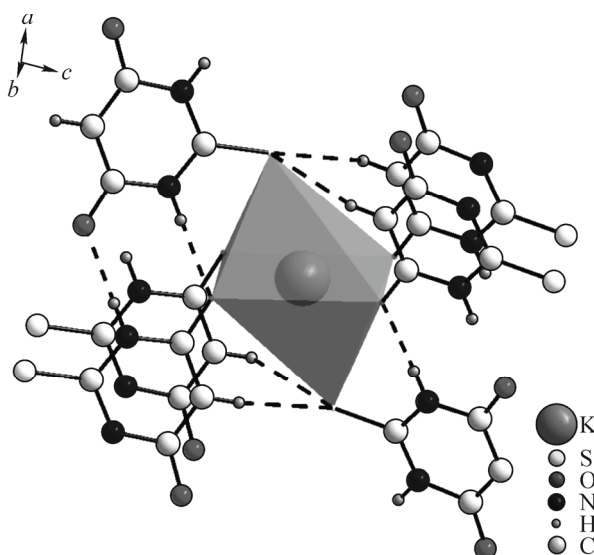


Рис. 3. Координационное окружение иона K1. Штриховыми линиями обозначены межмолекулярные водородные связи

Сохранение основных полос в ИК спектре **I** в КВг, характерных для тион-енольного таутомера H_2TVA , согласуется с подобным строением тиобарбитурат-иона в КНТВА и с результатами РСА. Наиболее существенное различие наблюдается в области $1100-1720\text{ см}^{-1}$. Так, полоса при 1720 см^{-1} в спектре H_2TVA , отнесенная к $\nu(C=O)$ [8], исчезает, зато появляются сильные полосы при 1610 и 1630 см^{-1} . Это подтверждает координацию лиганда к иону K^+ через атом кислорода. Интенсивная полоса поглощения H_2TVA при 1159 см^{-1} , отнесенная к $\nu(C=S)$ [8], отсутствует в ИК спектре КНТВА, что согласуется с координацией лиганда через атом серы.

В работе [8], опираясь на выводы работы [7], результаты рН-метрического исследования объяснены доминированием в водном растворе при $pH < 1$ катионной формы H_3TVA^+ , при $3 < pH < 9$ нейтральной — H_2TVA и при $pH > 12$ анионной — $HTVA^-$. Полученная нами соль КНТВА оказалась умеренно растворима в воде (0,05 М), рН ее насыщенного раствора равен 8. При подкислении раствора HCl растворимость **I** уменьшалась. По данным [8] при рН 8 доминирует нейтральная форма H_2TVA , образование же при подкислении катионной формы H_3TVA^+ , наоборот, должно увеличивать ее растворимость. Попытки выделить соединения тиобарбитуровой кислоты с кислотами HCl и $HClO_4$ всегда приводили к получению тиобарбитуровой кислоты. Синтез ряда комплексов металлов, содержащих анион дважды депротонированной тиобарбитуровой кислотой TVA^{2-} [9, 10], и наши результаты лучше согласуются с другой интерпретацией ее кислотно-основных равновесий. Она связывает pK_{a1} с отрывом протона от енольной группы нейтральной молекулы H_2TVA , а pK_{a2} относит к равновесию между однозарядной $HTVA^-$ и двухзарядной TVA^{2-} анионными формами [9, 10]. Это согласуется с выводом, что наиболее "кислым" в тиобарбитуровой кислоте является протон CH_2 -группы [8] (C5 на рис. 2), который в свободном соединении переходит к атому кислорода соседней карбонильной группы (енолизация). Группа $C5-OH$ и является наиболее вероятным координирующим центром лиганда, как в соединении **I**.

Анализ структуры показал наличие четырех межмолекулярных водородных связей $N-H\cdots O$ и $C-H\cdots S$ (табл. 2), формирующих трехмерный каркас. Две H -связи $N-H\cdots O$ между ионами $HTVA^-$ замыкают 8-членный цикл, соответствующий супрамолекулярному мотиву $R_2^2(8)$ [16]. Также образуется шесть 6-членных циклов с участием ионов K^+ ($R_1^1(6)$): четыре из них замыкают водородные связи $C5-H5\cdots S$, две — $N1-H1\cdots O2$ и $N3-H3\cdots O1$ (см. рис.3).

Анализ укороченных межмолекулярных контактов при помощи программы PLATON [17] показал наличие $\pi-\pi$ -взаимодействия между кольцами ионов $HTVA^-$. Его геометрические характеристики представлены в табл. 3. Упаковка ионов $HTVA^-$ осуществляется по типу головка-голове [16]. $\pi-\pi$ -Взаимодействие также найдено в полиморфных формах тиобарбитуровой кислоты [15].

Т а б л и ц а 2

Водородные связи $D-H\cdots A$ (Å, град.) в структуре **I**

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1\cdots O2^2$	0,86	1,96	2,814 (3)	175
$N3-H3\cdots O1^3$	0,86	1,99	2,845 (3)	175
$C5-H5\cdots S^1$	0,93	2,85	3,416 (2)	120

Операции симметрии: ¹ $x, -y+2, z-1/2$; ² $-x+2, -y+2, -z+1$; ³ $-x+1, -y+1, -z+1$.

Т а б л и ц а 3

Параметры $\pi-\pi$ -взаимодействия катионов $HTVA^-$ в кристалле **I**

Cg_i-Cg_j	$d(Cg-Cg), \text{Å}$	$\alpha, \text{град.}$	$\beta, \text{град.}$	$\gamma, \text{град.}$	$Cg_{i-p}, \text{Å}$	Сдвиг, Å
$Cg_1-Cg'_1$	3,8686	0	27,41	27,41	3,4343	1,781

Cg_1 — плоскость кольца N1, C2, N3, C4, C5, C6. Cg'_1 получено преобразованием $[x, y-1, z]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2) и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 годы" (государственные контракты № 02.740.11.0269 и № 02.740.11.0629).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bondock S., Tarhoni A. El-Gaber, Fadda A.A.* // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2007. – **182**. – P. 1915 – 1936.
2. *Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al.* // Bioinorg. Chem. Appl. doi:10.1155/2008/654137.
3. *Досон Р., Элиот Д., Элиот У. и др.* Справочник биохимика. – М.: Мир, 1991.
4. *Karthikeyan J., Parameshwara P., Shetty F.N. et al.* // Indian J. Chem. Technology. – 2008. – **15**. – P. 186 – 189.
5. *Morelli B.* // Analyst. – 1983. – **108**. – P. 386 – 394.
6. *Morelli B.* // Analyst. – 1982. – **107**. – P. 282 – 287.
7. *Zuccarello F., Buemi G., Gandolfo C., Contino A.* // Spectrochim. Acta. A. – 2003. – **59**. – P. 139.
8. *Mendez E., Cerda M.F., Gancheff J.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**. – P. 3369.
9. *Nishat N., Rahis-ud-din, Haq M.M.* // Polish J. Chem. – 2004. – **107**. – P. 645 – 652.
10. *Hunks W.J., Michael M.C., Puddephatt R.J.* // Inorg. Chem. – 2002. – **41**, N 17. – P. 4590 – 4598.
11. *Kibicki M., Owczarzak A., Balas V.I., Hadjikakou S.K.* // J. Coord. Chem. – 2012. – **65**. – P. 1107.
12. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
13. *Sheldrick G.M.* Shelxl-97: a computer program for refinement of crystal structures. – University of Göttingen, Germany, 1998.
14. *Brandenburg K., Berndt M.* DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn, 2004.
15. *Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al.* // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 4347 – 4358.
16. *Студ Дж. В., Этвуд Дж. Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1-2. – Москва: ИКЦ "Академкнига", 2007.
17. *Spek A.L.* // PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. – Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2003.