

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАТЕНА-ДИ(2-ТИБАРБИТУРАТО-О,S)АКВАСВИНЦА(II)

Н.Н. Головнев<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>2</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 19 сентября 2012 г.

С доработки — 8 февраля 2013 г.

Определена кристаллическая структура катена-ди( $\mu_2$ -2-тиобарбитурато-О,S)аквасвинца(II),  $C_8H_8N_4O_5S_2Pb$  ( $C_4H_4N_2O_2S$  — 2-тиобарбитуровая кислота,  $H_2TBA$ ). Кристаллографические данные катена-[ $Pb(H_2O)(\mu_2\text{-HTBA-O,S})_2$ ]:  $a = 6,5972(1)$ ,  $b = 9,8917(2)$ ,  $c = 10,0893(2)$  Å,  $\alpha = 106,702(1)$ ,  $\beta = 93,395(2)$ ,  $\gamma = 107,48(1)^\circ$ ,  $V = 593,82(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Ион  $Pb^{2+}$  связан с шестью монодентатными лигандами  $HTBA^-$  через два атома О и четыре атома S, а также с молекулой воды. Дополнительно есть укороченный контакт  $Pb-S$  (3,622 Å), с его учетом комплексный полиэдр представляет искаженную квадратную антипризму. Водородные связи  $N-H\cdots O$  и  $O-H\cdots O$  образуют разветвленную трехмерную сеть. Структура также стабилизирована  $\pi-\pi$ -взаимодействием гетероциклических ионов  $HTBA^-$ .

**Ключевые слова:** катена-ди( $\mu_2$ -2-тиобарбитурато-О,S)аквасвинца(II), кристаллическая структура, водородные связи,  $\pi-\pi$ -взаимодействие.

Соединения, содержащие пиримидиновое кольцо, играют важную роль во многих биологических системах, где они входят в состав нуклеиновых кислот, нескольких витаминов, коэнзимов и антибиотиков. Одним из веществ этой группы является тиобарбитуровая кислота (4,6-дигидрокси-2-меркаптопиримидин,  $C_4H_4N_2O_2S$ ,  $H_2TBA$ ). Она и несколько ее производных давно используются благодаря их фармацевтическим свойствам [1]. Ее комплексы с металлами могут обладать специфической биологической активностью, например, противораковой [2].

Тиобарбитуровая кислота является полифункциональным лигандом и способна существовать в виде нескольких таутомерных и полиморфных форм [3]. Для нее можно ожидать образования комплексов различного состава и строения в зависимости от природы центрального иона металла и кислотности среды. Это определяет научный интерес к исследованию ее взаимодействия с ионами металлов.

Синтезированы и охарактеризованы комплексы  $H_2TBA$  с ионами  $d$ -элементов  $Cu(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $III$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  [4–6], некоторые из них обладают антибактериальной активностью [7]. Для  $p$ -элементов описана структура только одного комплекса —  $[(n\text{-Bu})_3Sn(HTBAH)\cdot H_2O]$  [2].

В настоящей работе синтезирован комплекс  $[Pb(H_2O)(HTBA)_2]$ , методом РСА порошка установлена его структура.

**Экспериментальная часть.** Использовали  $Pb(NO_3)_2$  (ХЧ) и  $H_2TBA$  (ХЧ).

**Катена-ди(2-тиобарбитурато)аквасвинца(II)**, катена-[ $Pb(H_2O)(\mu_2\text{-HTBA-O,S})_2$ ] (I). Навеску  $Pb(NO_3)_2$  добавляли к суспензии 0,2 г  $H_2TBA$  в 4 мл воды. Молярное соотношение  $Pb(NO_3)_2:H_2TBA = 1:2$  (рН 4). Образовавшийся в течение двух суток бледно-желтый осадок от-

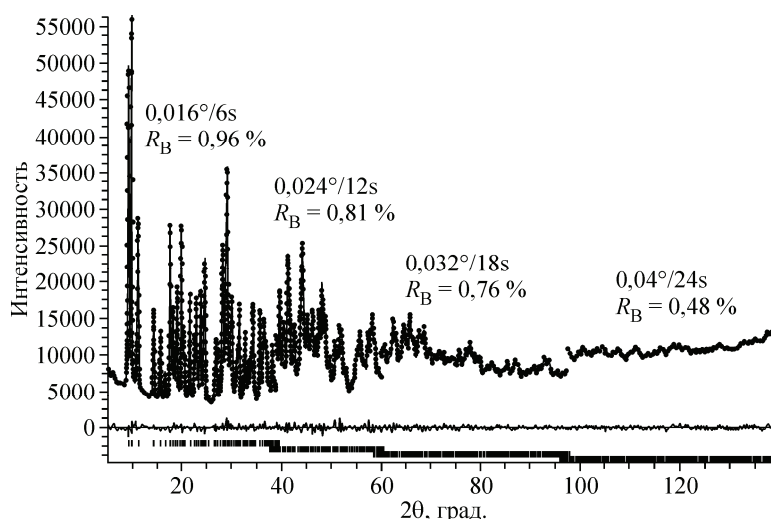


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристалла I, а также Брэгговские факторы  $R_B$ , шаг/экспозиция

фильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Результаты элементного анализа (найденно/вычислено для I, мас.%): С 18,37/18,79, Н 1,42/1,58, N 11,24/10,95, S 12,87/12,54, Рb 40,1/40,5. Выход продукта 94—96 %.

**РСА.** Порошковая рентгенограмма I снята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. В эксперименте использовали методику переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS) [8]. Экспериментальная рентгенограмма была разбита на четыре части (рис. 1) для VCT/VSS в программе XRD Wizard [9]. Общее время ее регистрации составило примерно 19,5 ч.

Параметры ячейки и пространственную группу определяли с помощью программы DASH 3.3 [10]. Поиск параметров дал триклинную ячейку ( $M(30) = 28,8$ ,  $F(30) = 89,4$ ). Структура была решена для centrosymmetric пространственной группы  $P\bar{1}$  методом ее моделирования в прямом пространстве с последующим фазовым отжигом в программе TOPAS 4.2 [11]. Объем ячейки соответствовал 16—20 атомам в независимой части, поэтому были сгенерированы два аниона  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^-$  (HTBA<sup>-</sup>) и один ион  $\text{Pb}^{2+}$ . Фазовый отжиг дал модель структуры, с использованием которой проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. Координаты атомов Н были идеализированы и уточнялись совместно с тяжелыми атомами в модели "наездника". В результате на разностном синтезе электронной плотности обнаружен максимум, соответствующий атому кислорода молекулы воды. Атомы водорода у молекулы воды не были обнаружены на разностном синтезе, поэтому уточнялся только один атом кислорода. VCT методика позволила уточнить тепловой параметр Рb в анизотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие  $R$ -факторы недостоверности для всех четырех областей рентгенограммы (см. рис. 1).

Основные кристаллографические характеристики I и параметры эксперимента: брутто-формула  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2\text{Pb}$ ,  $M_r = 511,51$ ,  $a = 6,5972(1)$ ,  $b = 9,8917(2)$ ,  $c = 10,0893(2)$  Å,  $\alpha = 106,702(1)$ ,  $\beta = 93,395(2)$ ,  $\gamma = 107,48(1)^\circ$ ,  $V = 593,82(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $d_x = 2,850$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 31,213$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta$ -интервал 5—140°, число рефлексов 2235, число уточняемых параметров 151,  $R_{wp} = 2,263$  %,  $R_{exp} = 1,000$  %,  $R_p = 1,747$  %,  $\text{GOOF}(\chi) = 2,264$ .

Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [12]. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных и имеет номер 900452. Данные могут быть получены через сайт [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

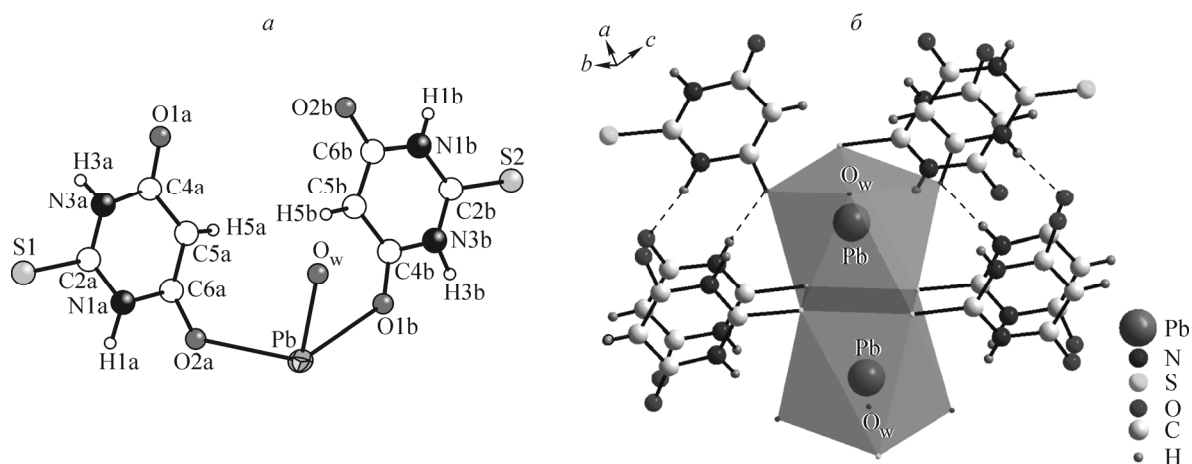


Рис. 2. Независимая часть ячейки кристалла I (а); координационное окружение Pb(II) в I (б). Пунктиром обозначены межмолекулярные водородные связи

**Результаты и их обсуждение.** Синтезированное комплексное соединение является цепочным полимером, в котором мостиковый лиганд  $\text{HTBA}^-$  за счет атома O и атома S связывает два иона  $\text{Pb}^{2+}$ . Его структура соответствует названию *катена*-ди( $\mu_2$ -2-тиобарбитурато-О,S)аквасви-нец(II) и формуле *катена*- $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{HTBA}-\text{O},\text{S})_2]$ .

Независимая часть ячейки комплекса I содержит один ион  $\text{Pb}^{2+}$ , два иона  $\text{HTBA}^-$  и одну молекулу воды (рис. 2, а). Ион свинца связан с двумя атомами кислорода (длины связей 2,5544(6) и 2,736(7) Å), четырьмя атомами серы (длины связей для них лежат в диапазоне 3,11—3,31 Å) иона  $\text{HTBA}^-$  и одним атомом O молекулы воды (длина связи 2,528(9) Å). Для пятого атома S расстояние  $\text{Pb}-\text{S}$  равно 3,622(4) Å. Анализ КБСД [13] показал, что расстояние  $\text{Pb}-\text{S}$  больше 3,6 Å, принимаемое за химическую связь, встречается редко (только в двух соединениях, коды DISNID и RAQSAD). Поэтому самую длинную связь  $\text{Pb}-\text{S}$  лучше рассматривать как укороченный контакт. С его учетом ион  $\text{Pb}^{2+}$  образует искаженную квадратную антипризму (см. рис. 2, б) и связан с семью ионами  $\text{HTBA}^-$  и одной молекулой воды. Две антипризмы соединены между собой общей гранью, состоящей из четырех атомов S ионов  $\text{HTBA}^-$ . Каждая из них имеет общее ребро  $\text{S}-\text{S}$  с другой такой же антипризмой. Ребро состоит из единственного атома серы концевой искаженной квадрата и одного из четырех атомов S грани, объединяющей антипризмы в пары. В результате образуется ступенчатая цепочечная структура, каждую ступеньку в ней представляет пара связанных общей гранью квадратных антипризм, причем антипризмы уложены в столбики, расположенные вдоль оси *a*. Пространство между ними заполнено структурными фрагментами  $\text{HTBA}^-$ .

Пять межмолекулярных водородных связей (табл. 1) формируют трехмерный каркас. Кроме этого, в структуре должны присутствовать еще две водородные связи между молекулой воды и атомами кислорода O1a, O2b. Именно между этими атомами при помощи программы PLATON [14] обнаружены укороченные расстояния:  $d(\text{O}-\text{O1a}) = 2,63$ ,  $d(\text{O}-\text{O2b}) = 2,59$  Å. Угол  $\text{O1a}-\text{O}-\text{O2b}$  равен  $130,6(5)^\circ$ , поэтому если атомы H молекулы воды будут располагаться вблизи линий связи  $\text{O1a}-\text{O}$  и  $\text{O2b}-\text{O}$ , как это должно быть для нормальной водородной связи, то геометрия молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  не будет нарушена.

Т а б л и ц а 1

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

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N1a—H1a···O2b <sup>1</sup>	1,00	1,93	2,93(1)	173
N1b—H1b···O2a <sup>2</sup>	0,78	2,15	2,92(1)	170
N3a—H3a···O1b <sup>3</sup>	0,85	2,07	2,92(1)	175
N3b—H3b···O1a <sup>4</sup>	0,94	1,94	2,81(1)	154
O—H···O1a <sup>6</sup>			2,63(1)	
O—H···O2b <sup>1</sup>			2,59(2)	

Операции симметрии: <sup>1</sup>  $x, 1+y, z$ ; <sup>2</sup>  $x, y-1, z$ ; <sup>3</sup>  $x-1, y, z-1$ ; <sup>4</sup>  $1+x, y, 1+z$ ; <sup>5</sup>  $1-x, 1-y, 2-z$ ; <sup>6</sup>  $x, y, 1+z$ .

Т а б л и ц а 2

Параметры  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия ионов НТВА<sup>-</sup> 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
$Cg_1-Cg'_2$	3,531(4)	3,6(4)	22,75	25,59	3,184(3)	1,53

Примечание.  $Cg_1$  — плоскость кольца N1a, C2a, N3a, C4a, C5a, C6a.  $Cg_2$  — плоскость кольца N1b, C2b, N3b, C4b, C5b, C6b.  $Cg'_2$  получено из  $Cg_2$  преобразованием  $[1-x, 1-y, 1-z]$ .

При помощи программы PLATON вычислены параметры  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия между анионами НТВА<sup>-</sup> (табл. 2). Упаковка НТВА<sup>-</sup> осуществляется по типу "голова—голова" [15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondock S., El-Gaber Tarhoni A., 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. – 2008, Article ID 654137, 5 pages doi:10.1155/2008/654137.
3. Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al. // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 4347–4358.
4. Masoud M.S., Heiba A.M., Ashmawy F.M. // Trans. Met. Chem. – 1983. – **8**. – P. 124–126.
5. Zaki Z.M., Mohamed G.G. // Spectrochim. Acta. – 2000. – **A56**. – P. 1245–1250.
6. Refat M.S., El-Korashy S.A., Ahmed A.S. // Spectrochim. Acta. – 2008. – **A71**. – P. 1084–1094.
7. Nishat N., Rahis-ud-din, Haq M.M. // Polish J. Chem. – 2004. – **78**. – P. 645–652.
8. Madsen I.C., Hill R.J. // J. Appl. Crystllogr. – 1994. – **27**. – P. 385–392.
9. Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. 2002—2007 Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
10. David W.I.F., Shankland K., Streek J. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2006. – **39**. – P. 910–915.
11. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
12. Brandenburg K., Berndt M. DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
13. Cambridge Structural Database. Version 5.32. – University of Cambridge, UK. – November 2010.
14. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. – Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008.
15. Студ Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1-2. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.