

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 541.49:548.73

**СТРУКТУРЫ БИС-(2-ТИБАРБИТУРАТО-О)-ТЕТРААКВАМАГНИЯ  
И МОНОГИДРАТА КАТЕНА-[( $\mu_2$ -2-ТИБАРБИТУРАТО-О,О)-  
(2-ТИБАРБИТУРАТО-О)-БИС( $\mu_2$ -АКВА)-ДИАКВАСТРОНЦИЯ]**

© 2014 г. Н. Н. Головнев\*, М. С. Молокеев\*\*

\*Сибирский федеральный университет, Красноярск

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

Поступила в редакцию 20.06.2013 г.

Определены кристаллические структуры бис-(2-тиобарбитурато-О)-тетрааквамагния,  $Mg(H_2O)_4(HTVA-O)_2$  (I) и моногидрата *катена*-[( $\mu_2$ -2-тиобарбитурато-О,О)-(2-тиобарбитурато-О)-бис( $\mu_2$ -аква)-диаквастронция], *катена*-[ $Sr(\mu_2-H_2O)_2(H_2O)_2(\mu_2-HTVA-O,O)(HTVA-O)_n \cdot nH_2O$  (II), где  $H_2TVA$  – 2-тиобарбитуровая кислота,  $C_4H_4N_2O_2S$ . Кристаллографические данные: I:  $a = 6.7598(2)$ ,  $b = 7.6060(2)$ ,  $c = 8.5797(2)$  Å,  $\alpha = 79.822(2)^\circ$ ,  $\beta = 76.622(1)^\circ$ ,  $\gamma = 69.124(1)^\circ$ ,  $V = 398.82(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ; II:  $a = 20.8499(4)$ ,  $b = 19.2649(5)$ ,  $c = 4.14007(9)$  Å,  $\beta = 92.023(2)^\circ$ ,  $V = 1661.91(7)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ . Ион  $Mg^{2+}$  в I связан с шестью атомами О двух ионов  $HTVA^-$  и четырех молекул воды, образуя почти правильный октаэдр. Каждый ион  $Sr^{2+}$  в II координирован тремя атомами О трех ионов  $HTVA^-$  и шестью молекулами воды, образуя почти идеальную трехшапочную тригональную призму. Последние соединены общими гранями в бесконечные цепочки. Межмолекулярные водородные связи создают слоистые структуры I и II.

DOI: 10.7868/S0044457X1402010X

Тиобарбитуровая кислота ( $C_4H_4N_2O_2S$ ,  $H_2TVA$ ) и ее производные имеют важное фармацевтическое значение [1]. Несмотря на это, в литературе встречается мало данных о синтезе и особенно о структуре даже их простых соединений [2], например, солей с ионами металлов II группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Одним из важных ионов биометаллов является  $Mg^{2+}$ . Он входит в состав хлорофилла, поддерживает энзимную активность  $Na^+/K^+$ -АТФазы, отвечающую за поддержание неравновесных концентраций ионов  $Na^+$  и  $K^+$  в живой клетке и межклеточной жидкости [3]. В последние годы установлено, что стронций(II) оказывает положительный эффект на развитие и рост костной ткани. Медицинский препарат ранелат стронция, зарегистрированный в России под коммерческим названием “Бивалос”, снижает риск переломов костей при остеопорозе, существенно повышает минеральную плотность и прочность кости, способствует образованию новой кости [4]. Его успешное применение стимулирует дальнейшие исследования по синтезу и изучению строения солей стронция(II).

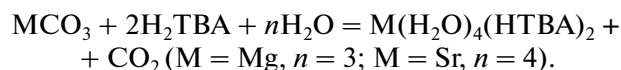
В настоящей работе синтезированы  $Mg(H_2O)_4(HTVA-O)_2$  (I) и моногидрат *катена*-[ $Sr(\mu_2-H_2O)_2(H_2O)_2(\mu_2-HTVA-O,O)(HTVA-O)_n \cdot$

$nH_2O$  (II), методом рентгенографии порошка (РФА) установлена их структура.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали  $MgCO_3$  (х.ч.) и  $H_2TVA$  (х.ч.).  $SrCO_3$  осаждали при взаимодействии  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  (х.ч.) с карбонатом аммония (х.ч.) в водной среде, промывали водой и сушили на воздухе до постоянной массы.

**Синтез I и II.** К смеси 0.694 ммоль  $MCO_3$  и 1.39 ммоль  $H_2TVA$  добавляли 3–5 мл воды, реакционную смесь нагревали на водяной бане при 50–60°C в течение 3–4 ч до завершения реакции (кристаллизационная вода для простоты опущена):



Образовавшиеся бледно-розовые кристаллические осадки фильтровали, промывали ацетоном и высушивали на воздухе.

**РСА.** Порошковые рентгенограммы I и II сняты на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор VANTEC,  $CuK_\alpha$ -излучение). Использована методика переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS). При этом время экспозиции увеличивали с уве-

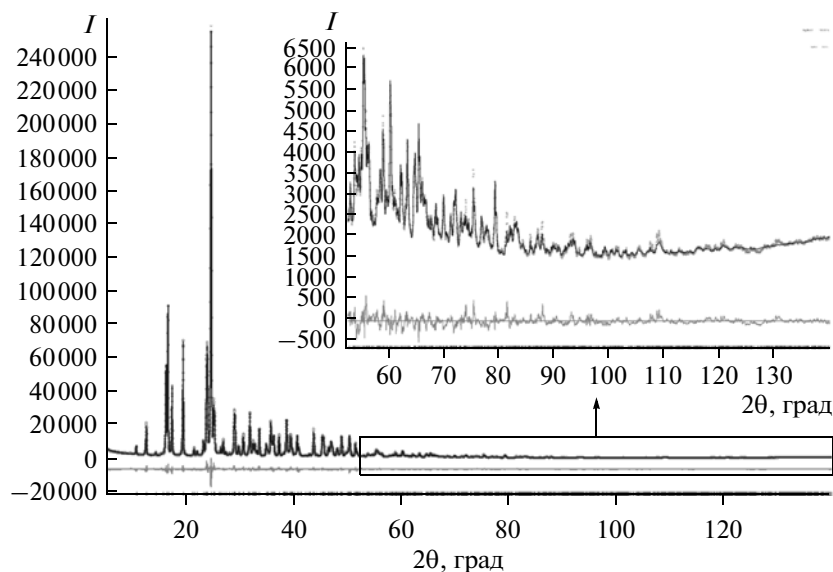


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристалла I.

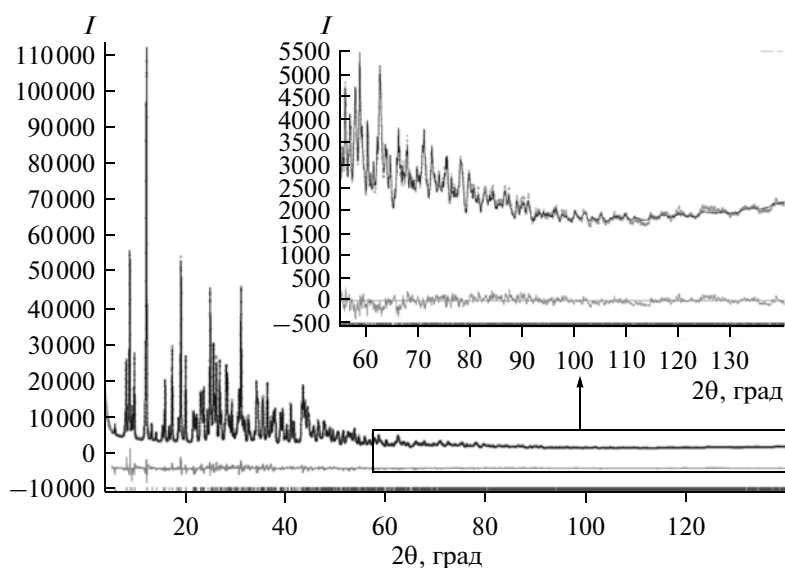


Рис. 2. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристалла II.

личением угла  $2\theta$  для большей информативности рентгенограммы в высокоугловой области [5]. Далее экспериментальные данные были конвертированы в один общепринятый в рентгенографии XUE файл, содержащий координаты  $2\theta_i$ , интенсивность  $I_i$  и стандартное отклонение  $\sigma(I_i)$  для каждой экспериментальной точки.

Рентгенограммы I (рис. 1) и II (рис. 2) получены при 300 К и подразделены на четыре части:  $5^\circ$ – $42^\circ$  (экспозиция в точке 4 с, шаг  $0.016^\circ$ );  $42^\circ$ – $62^\circ$  (экспозиция в точке 12 с, шаг  $0.024^\circ$ );  $62^\circ$ – $97^\circ$

(экспозиция в точке 20 с, шаг  $0.032^\circ$ );  $97^\circ$ – $140^\circ$  (экспозиция в точке 40 с, шаг  $0.040^\circ$ ). Общее время каждого эксперимента  $\sim 24$  ч; его разбиение на части проведено в программе XRD Wizard [6]. Положение пиков определяли в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS (Bruker).

Для I по программе ИТО [7] найдена триклинная ячейка с параметрами  $a = 7.604$ ,  $b = 8.579$ ,  $c = 6.764$  Å,  $\alpha = 103.359^\circ$ ,  $\beta = 110.909^\circ$ ,  $\gamma = 79.759^\circ$  ( $F(20) = 36$ ), которые затем были трансформиро-

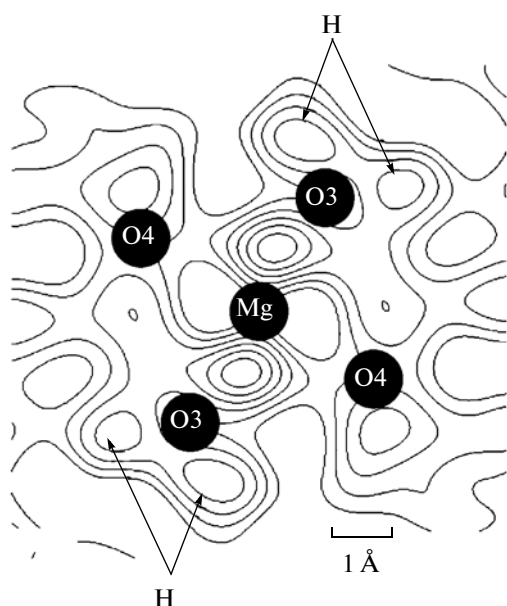


Рис. 3. Сечение разностного синтеза электронной плотности через атомы Mg, O3, O4. Стрелками показаны максимумы, соответствующие атомам водорода молекулы воды.

ваны в стандартный вид при помощи программы PLATON [8]. Непроиндексированные рефлексы не обнаружены. Поиск структуры проведен в centrosymmetric пр. гр.  $P\bar{1}$ . Структура решена методом моделирования в прямом пространстве с последующим фазовым отжигом в программе TOPAS 4.2 [9]. Объем ячейки соответствовал 12–13 неводородным атомам в независимой части, поэтому были сгенерированы один ион  $C_4H_3N_2O_2S^-$  (НТВА<sup>-</sup>), один ион  $Mg^{2+}$  и два атома O молекул воды в независимой части ячейки. Получена структура, в которой ион  $Mg^{2+}$  находится в начале координат, а все атомы иона НТВА<sup>-</sup> – в общей позиции; проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. Никаких ограничений на длины связей или углы не налагали, кроме координат атомов Н в ионе НТВА<sup>-</sup>, которые были идеализированы. Тепловые параметры всех неводородных атомов после уточнения имели нормальные значения. Синтез разностной электронной плотности выявил два максимума около атома O3 молекулы воды, соответствующих атомам Н (рис. 3). Эти атомы были учтены в структуре и факторы неадекватности заметно уменьшились. Основные кристаллографические характеристики I и параметры эксперимента:  $C_8H_{14}MgN_4O_8S_2$ ,  $M_r = 382.68$ ,  $a = 6.7598(2)$ ,  $b = 7.6060(2)$ ,  $c = 8.5797(2)$  Å,  $\alpha = 79.822(2)^\circ$ ,  $\beta = 76.622(1)^\circ$ ,  $\gamma = 69.124(1)^\circ$ ,  $V = 398.82(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.576$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 3.861$  мм<sup>-1</sup>, интервал  $2\theta$  5°–140°, число рефлексов 1524, число уточняемых параметров 97,

$$R_B = 1.989\%, R_{wp} = 4.689\%, R_{exp} = 0.915\%, R_p = 4.125\%, GOOF(\chi) = 5.123.$$

Параметры ячейки и пр. гр. II определены с помощью программы DASH 3.3 [10]. Поиск параметров дал моноклинную ячейку  $a = 20.861$ ,  $b = 19.2908$ ,  $c = 4.0071$  Å,  $\beta = 91.059^\circ$  ( $M(23) = 15.5$ ;  $F(23) = 42.8$ ). Непроиндексированных рефлексов не оказалось. Анализ результатов уточнения профилей в программе TOPAS 4.2 показал, что наиболее вероятна пр. гр.  $P2_1/n$ . Структура решена методом моделирования в прямом пространстве с последующим фазовым отжигом в программе TOPAS 4.2. Объем ячейки соответствовал 24–29 неводородным атомам в независимой части, поэтому были сгенерированы два иона  $C_4H_3N_2O_2S^-$  (НТВА<sup>-</sup>), один ион  $Sr^{2+}$  и несколько (более пяти) атомов O молекул воды в независимой части ячейки. При этом атомы O имели динамическую заселенность позиции [9, 11], которая позволяет считать несколько атомов, попавших в одну малую область, за один атом. Для модели структуры, в независимой части ячейки которой находились один атом  $Sr^{2+}$ , два иона НТВА<sup>-</sup> и пять молекул воды, проведено уточнение Ритвельда [9]. С целью уменьшения числа уточняемых параметров использовано мягкое ограничение на длины связей в ионе НТВА<sup>-</sup>. Средние значения длин связей для этой цели были взяты из результатов монокристалльного эксперимента для тиобарбитурата калия  $C_4H_3KN_2O_2$  [12]. Кроме того, добавлено мягкое ограничение на то, чтобы атомы в каждом ионе НТВА<sup>-</sup> стремились находиться в одной плоскости. Координаты атомов Н были идеализированы. Тепловой параметр  $Sr^{2+}$  уточняли в анизотропном приближении, все другие неводородные атомы – в изотропном. Кристаллы II  $C_8H_{16}N_4O_9S_2Sr$  моноклинные,  $M_r = 463.99$ ,  $a = 20.8499(4)$ ,  $b = 19.2649(5)$ ,  $c = 4.14007(9)$  Å,  $\beta = 92.023(2)^\circ$ ,  $V = 1661.91(7)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.814$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 7.363$  мм<sup>-1</sup>, интервал  $2\theta$  4°–140°, число рефлексов 3151, число уточняемых параметров 107,  $R_B = 2.087\%$ ,  $R_{wp} = 4.145\%$ ,  $R_{exp} = 0.863\%$ ,  $R_p = 3.850\%$ ,  $GOOF(\chi) = 4.806$ .

Структуры I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных, № 910777 и 912071 соответственно. Данные можно получить на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Длины связей C–O, C–N и C–C и соответствующие валентные углы в ионах НТВА<sup>-</sup> в I и II близки к найденным для других соединений, например в [12, 13]. Независимая часть ячейки I содержит катион  $Mg^{2+}$ , анион НТВА<sup>-</sup> и две молекулы воды (рис. 4). Ион  $Mg^{2+}$  связан с шестью атомами O ( $Mg-O$  2.063–2.190 Å) двух ионов НТВА<sup>-</sup> и че-

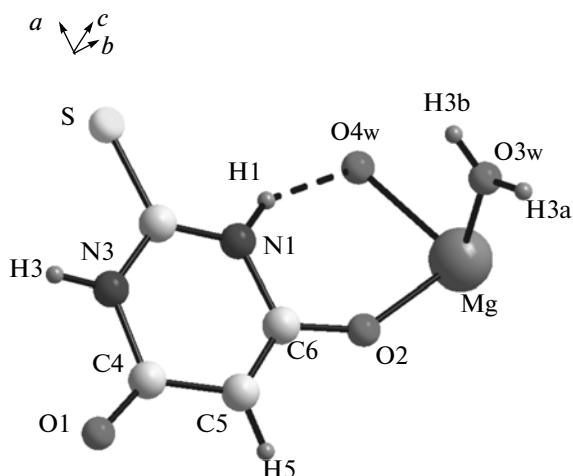


Рис. 4. Независимая часть ячейки I. Здесь и далее пунктирной линией обозначена водородная связь.

тырех молекул воды, образуя почти правильный октаэдр. Ионы  $\text{HTBA}^-$  в комплексе находятся в *транс*-положении относительно друг друга, что можно объяснить взаимным отталкиванием сравнительно объемных лигандов  $\text{HTBA}^-$ . Островная структура I (рис. 5) соответствует названию бис-(2-тиобарбитурато-О)-тетрааквамагний и формуле  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTBA}-\text{O})_2$ .

Независимая часть ячейки II содержит ион  $\text{Sr}^{2+}$ , два аниона  $\text{HTBA}^-$  и пять молекул воды (рис. 6). Длины связей  $\text{Sr}-\text{O}$  (2.575–2.8256 Å) согласуются с литературными данными. В солях атомы  $\text{Sr}(\text{II})$  обычно окружены 8–10 атомами O с расстоянием  $\text{Sr}-\text{O}$  от 2.4 до 3.0 Å [2, 14]. Расстояния  $\text{C6}-\text{O2}$  (1.274 Å) и  $\text{C4}-\text{O1}$  (1.266 Å) в II больше, чем в карбонильных группах  $\text{C}=\text{O}$  тиобарбитуровой кислоты (1.21–1.24 Å) [15], что подтверждает координацию  $\text{HTBA}^-$  к  $\text{Sr}(\text{II})$  через атомы O. В II ион  $\text{Sr}^{2+}$  окружен девятью атомами O, образуя почти идеальную трехшапочную тригональную призму (рис. 7). При этом к нему через атом O координированы три иона  $\text{HTBA}^-$  и шесть молекул воды. В координационной сфере каждого иона  $\text{Sr}^{2+}$  кроме четырех мостиковых молекул  $\mu_2-\text{H}_2\text{O}$  находятся две концевые молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  является кристаллизационной. Три атома O координированных ионов  $\text{HTBA}^-$  составляют одну из граней полиэдра. Один из двух независимых ионов  $\text{HTBA}^-$  является  $\mu_2-\text{O},\text{O}$  мостиковым (тип В), а другой – концевым (тип А) лигандом. Трехшапочные тригональные призмы соединяются друг с другом треугольными гранями, лежащими в их основании; каждая из них образована одним атомом O иона  $\text{HTBA}^-$  (В) и двумя атомами O мостиковых молекул воды. При этом вдоль оси *c* образуются бесконечные цепоч-

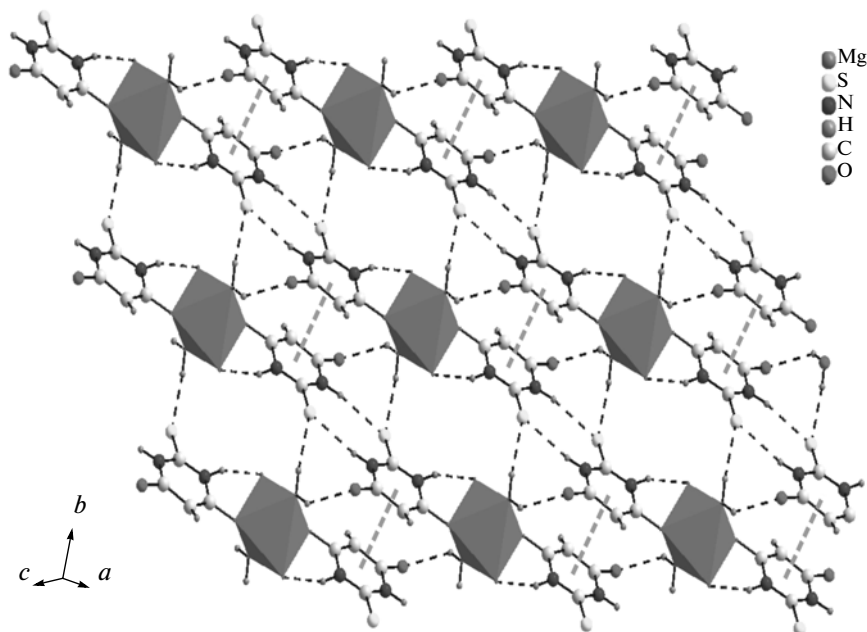


Рис. 5. Образование слоя в I с помощью МВС. Рисунок построен в плоскости, перпендикулярной оси *c*. Полуширными пунктирными линиями обозначены  $\pi-\pi$ -взаимодействия. Атомы кислорода кристаллизационных молекул воды не показаны.

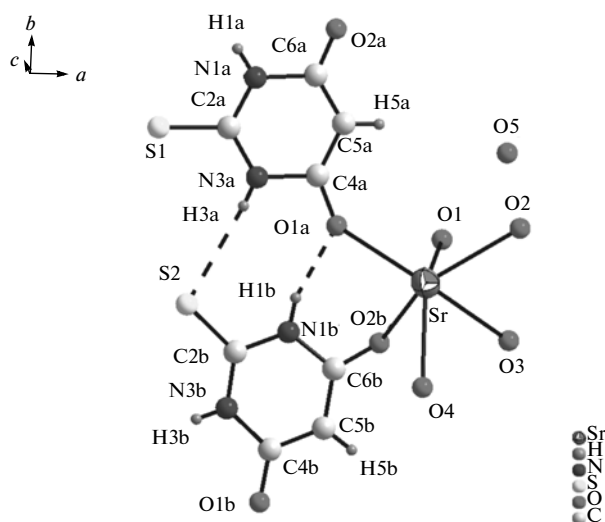
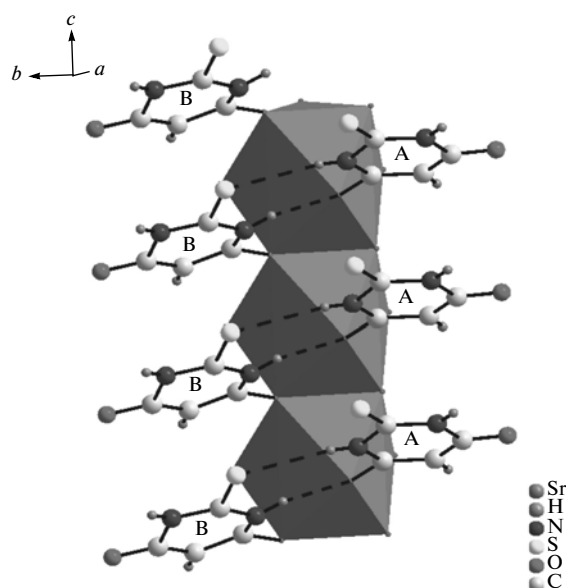


Рис. 6. Независимая часть ячейки II.

Рис. 7. Связывание координационных полиэдров Sr(II) в цепочку вдоль оси  $c$  в структуре II.

ки, состоящие из связанных координационных полиэдров. Строение комплекса соответствует названию моногидрат *катена*- $[(\mu_2$ -2-тиобарбитурато- $O,O)$ -(2-тиобарбитурато- $O)$ -*бис*( $\mu_2$ -аква)-диаквастронция] и формуле *катена*- $[\text{Sr}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HTBA-O,O})(\text{HTBA-O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ структуры I (рис. 5) показал, что межмолекулярные водородные связи (МВС) (табл. 1) объединяют изолированные координационные

октаэдры в цепочки, состоящие из ионов  $\text{HTVA}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Они связаны МВС  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$  в слои, перпендикулярные пространственной диагонали элементарной ячейки. Между собой слои не соединяются, но участие в связывании нелокализованных атомов Н у атома О4

Таблица 1. Геометрические характеристики водородных связей в структурах I и II

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование для атома A
	D–H	H...A	D...A		
I					
N1–H1...O4	1.00	1.87	2.807(6)	153	$x, y, z$
O3–H3b...O1	0.83	2.23	2.644(7)	111	$1 - x, -y, -z - 1$
N3–H3...S	0.93	2.48	3.382(4)	165	$2 - x, -y - 1, -z - 1$
O3–H3a...S	0.88	2.72	3.480(5)	145	$x - 1, 1 + y, z$
II					
N1b–H1b...O1a	0.85	1.99	2.80(1)	160	$x, y, z$
N3b–H3b...O1b	0.78	1.98	2.76(1)	175	$-x, -y, 1 - z$
N1a–H1a...S1	0.81	2.53	3.322(8)	164	$-x, 1 - y, 3 - z$
N3a–H3a...S2	0.77	2.71	3.472(7)	170	$x, y, z$

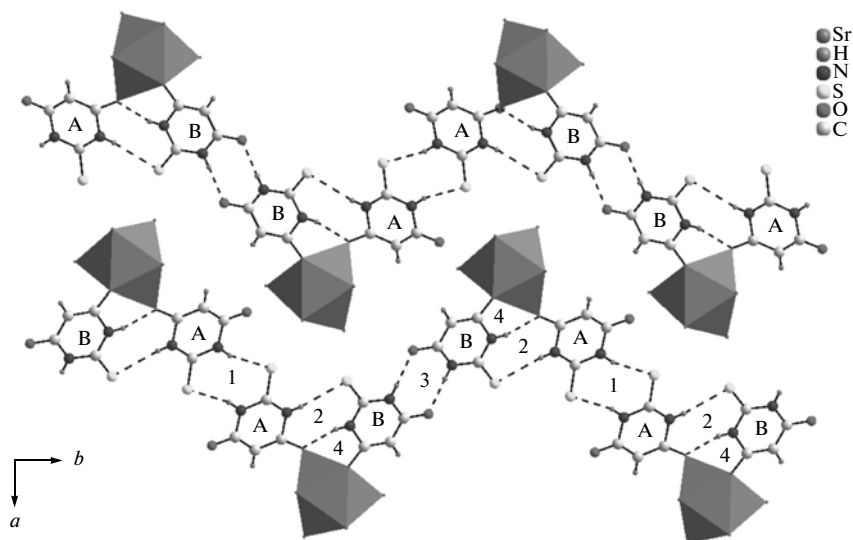


Рис. 8. Образование в структуре II зигзагообразных слоев, перпендикулярных оси  $a$ .

молекулы воды может приводить к каркасной структуре. МВС в I образуют 6-, 8- и 16-членные циклы (рис. 5), им соответствуют структурные мотивы  $R_1^1(6)$ ,  $R_2^2(8)$  и  $R_4^4(16)$  [3, с. 501]. МВС в структуре II (табл. 1) образуют бесконечные цепочки ионов НТВА<sup>-</sup> вдоль оси  $b$  (рис. 8); взаимодействия  $N-H\cdots O$  и  $N-H\cdots S$  связывают цепочки координационных полиэдров в зигзагообразные слои, перпендикулярные оси  $a$ . Нам не удалось локализовать атомы Н у всех пяти молекул воды, но вероятность их участия в формировании каркасной структуры достаточно высока. Порядок чередования независимых ионов НТВА<sup>-</sup> в цепочке – ААВВАА... Донорами МВС служат только атомы N. При образовании 8-членных циклов [ $R_2^2(8)$ ] акцепторами являются либо два атома S, либо O и S, либо два атома O (рис. 8). Если в том же порядке замыкаемые ими циклы обозначить цифрами 1, 2 и 3, то их чередование в цепочке осуществляется в последовательности 12321232... ((1232)-период). Кроме того, МВС N1b–N1b...O1a (рис. 6) замыкает шестичленный цикл 4 [ $(R_1^1(6))$ ] с участием Sr(II).

Анализ укороченных межмолекулярных контактов в I при помощи программы PLATON [8] указывает на  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие между анионами НТВА<sup>-</sup> по типу “голова–хвост” [3], его параметры даны в табл. 2. В структуре КНТВА [12] реализуется другая упаковка НТВА<sup>-</sup> типа “голова–голова”. В II  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие колец отсутствует: межцентроидное расстояние составляет 4.141(6) Å, а сдвиг колец друг относительно друга – 2.0941 Å.

Таким образом, в 2-тиobarбитуратных комплексах Mg(II) и Sr(II) лиганды координированы только через атомы O, что согласуется с их отношением к “жестким” кислотам по классификации Пирсона [3]. В отличие от островной структуры I структура II является цепочечной за счет присутствия в ней наряду с концевым мостиковых лигандов. Увеличение ионного радиуса при переходе от Mg(II) к Sr(II) проявляется в повышении координационного числа от 6 до 9. Общим в супрамолекулярной организации соединений I и II является образование слоистых структур и однотипных шести- и восьмичленных циклов, участие атомов S в МВС. Различие состоит в самоассоциации ионов НТВА<sup>-</sup> в II и их связывании в общую

Таблица 2. Параметры  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия ионов НТВА<sup>-</sup> в кристалле I

$Cg_i-Cg_j$	$d(Cg-Cg)$ , Å	$\alpha$ , град	$\beta$ , град	$\gamma$ , град	$Cg_{i-p}$ , Å	Shift, Å
$Cg_1-Cg_1^*$	3.567(3)	0	15.64	15.64	3.435(2)	0.962

\*  $Cg_1$  – плоскость кольца N1, C2, N3, C4, C5, C6.  $Cg_1^*$  получена из  $Cg_1$  преобразованием  $1-x, -y, -z-1$ .

цепочку молекулами воды в I, а также в образовании некоторых разных циклов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Досон Р.Д., Элиот Д., Элиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. 176 с.
2. Cambridge Structural Database. Ver. 5.34. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2012.
3. Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 895 с.
4. Рожинская Л.Я. // Фарматека. 2007. № 12. С. 10.
5. Madsen I.C., Hill R.J. // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 385.
6. Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. 2002–2007 Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
7. Visser J.W. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 89.
8. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands (2008).
9. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
10. David W.I.F., Shankland K., Streek J. et al. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 910.
11. Favre-Nicolin V., Černý R. // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 734.
12. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Белаи М.Ю. // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. № 3. С. 521.
13. Kubicki M., Owczarzak A., Balas V.I. et al. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 7. P. 1107.
14. Stahl K., Andersen J.E.T., Christgau S. // Acta Crystallogr. 2006. V. 62C. P. m144.
15. Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 4347.